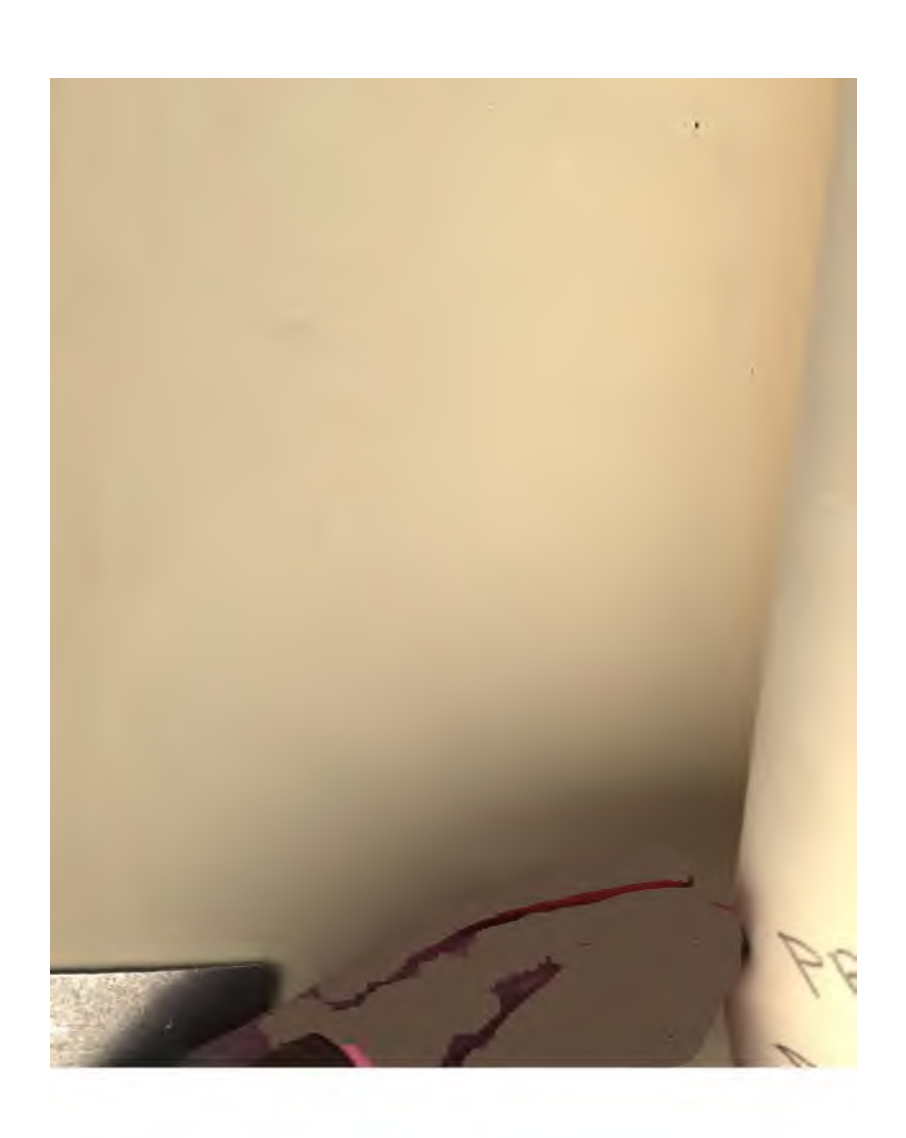

NYPL RESEARCH LIBRARIES
3 3433 06272306 3




PAR
Annale

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

TROISIÈME SÉRIE.

1852.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
rue du Jardinet, n° 12.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. ARAGO, CHEVREUL, DUMAS, PELOUZE, BOUSSINGAULT, REGNAULT.

Troisième Série.

36

TOME TRENTE-SIXIÈME.

PARIS,

VICTOR MASSON, LIBRAIRE,

PLACE DE L'ÉCOLE DE MÉDECINE, N° 17.

IMPRIMERIE DE BACHELIER,

RUE DU JARDINET, N° 12.

1852.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

RECHERCHES

SUR LES QUANTITÉS DE CHALEUR DÉGAGÉES DANS LES ACTIONS CHIMIQUES ET MOLÉCULAIRES;

PAR MM. P.-A. FAVRE ET J.-T. SILBERMANN.

DEUXIÈME PARTIE (1).

Études de quelques phénomènes de décompositions chimiques et de modifications par dimorphisme.

Dans cette partie de notre travail, nous nous proposons d'étudier quelques phénomènes particuliers de décompositions chimiques, dans lesquels les effets calorifiques observés paraissent différer pour le sens ou l'intensité des effets habituellement observés dans les réactions de la chimie.

En outre, nous avons essayé d'examiner au point de vue des phénomènes calorifiques quelques changements des corps par polymorphisme.

On est disposé à admettre (et l'expérience justifie ordinairement cette hypothèse) qu'il y a égalité entre les quantités de chaleur dégagées ou absorbées dans l'acte de la combinaison ou de la séparation chimique des mêmes éléments. Ainsi la chaleur dégagée par la combinaison de deux corps simples ou composés est égale à la chaleur absorbée par ces mêmes corps lors de leur ségrégation chimique.

Nous verrons, dans la suite de ce travail, que plusieurs

(1) *Voyez* la première Partie, tome XXXIV, page 357.

déterminations pour lesquelles les calculs ont été appuyés sur des hypothèses de ce genre, fournissent des résultats vérifiables par l'expérience.

Il semblerait donc que toute ségrégation chimique doit être accompagnée d'une absorption de chaleur. Néanmoins le fait n'est pas général; il est des corps qui dégagent de la chaleur en se décomposant. Nous allons passer en revue quelques phénomènes de ce genre, puis nous essayerons de fournir une explication de ces anomalies apparentes.

Combustion du charbon par l'oxygène du protoxyde d'azote.

La combustion du charbon de bois dans le protoxyde d'azote ne nécessite pas de changement dans la disposition de l'appareil, à l'aide duquel nous avons brûlé les diverses espèces de charbon dans l'oxygène.

L'oxygène du gazomètre est remplacé par du protoxyde d'azote qu'on déplace avec de l'eau saturée de ce gaz. Les produits de la combustion sont de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone en proportions variables, et mêlés à de l'azote provenant de la décomposition du protoxyde d'azote.

Les données fournies par six expériences sont inscrites dans le tableau suivant :

EXPÉRIENCES.	UNITÉS de chaleur.	ACIDE carbonique produit directement.	ACIDE carbonique provenant de l'oxyde de carbone brûlé.	UNITÉS DE CHALEUR calculées d'après l'expérience et d'après la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone par l'oxygène.
I.	19826	gr 5,740	gr 1,725	11038,0
II.	16226	5,085	0,678	10981,0
III.	14059	4,490	0,796	10594,0
IV.	14380	4,415	0,910	10869,0
V.	17103	5,192	1,098	10952,0
VI.	15710	4,850	0,920	10875,0
Sommes . .	97304	29,772	6,127	Moy. 10901,5

Le premier résultat qui doit frapper à l'inspection de ces nombres, c'est de voir que la chaleur dégagée par le charbon brûlé dans le protoxyde d'azote dépasse la chaleur due à la combustion du charbon dans l'oxygène pur.

Ce résultat, dont le sens avait déjà été signalé par les derniers travaux de Dulong, prouve qu'il est nécessaire de tenir compte de l'effet calorifique dû à la ségrégation chimique de l'oxygène contenu dans le protoxyde d'azote. On est dès lors amené à cette conclusion inattendue à priori, savoir : *que l'oxygène et l'azote du protoxyde d'azote doivent, en se séparant, dégager de la chaleur.*

On comprendra donc que les données des expériences inscrites au tableau ne permettent pas de calculer directement la chaleur dégagée par le carbone transformé complétement en acide carbonique à l'aide du protoxyde d'azote; car il se produit toujours dans ces expériences de l'oxyde de carbone, et l'on ne peut calculer l'effet dû à la combustion de ce produit dans le protoxyde d'azote, d'après les nombres obtenus pour la chaleur de combustion de l'oxyde de carbone dans l'oxygène. Il faudrait donc ou bien une expérience spéciale à cet effet, ou bien connaître d'avance la quantité de chaleur dégagée par l'oxygène, qui devient libre en se séparant de l'azote dans le protoxyde d'azote.

Les chiffres inscrits provisoirement à la dernière colonne du tableau n'expriment donc qu'une limite inférieure, mais ne sauraient représenter des nombres réels.

Remarquons cependant que les données inscrites au tableau renferment implicitement la solution du problème.

En effet, ces nombres nous permettent de calculer la quantité d'oxygène qui a formé l'acide carbonique, et celle qui a formé l'oxyde de carbone. Connaissant, d'ailleurs, la quantité de carbone brûlée, tant à l'état d'oxyde de carbone qu'à l'état d'acide carbonique, il est facile de calculer ce qu'aurait dégagé de chaleur le charbon en expérience

s'il eût brûlé dans l'oxygène pur pour former l'acide carbonique et l'oxyde de carbone obtenus.

En retranchant le nombre d'unités de chaleur ainsi obtenues, de la quantité de chaleur effectivement recueillie dans le calorimètre, la différence doit provenir de la chaleur dégagée par le protoxyde d'azote en se décomposant.

Pour peu que l'on admette que la proportion de protoxyde d'azote décomposée corresponde intégralement à l'oxygène de l'acide carbonique et de l'oxyde de carbone formés, on en déduirait exactement la chaleur dégagée par 1 gramme d'oxygène en se séparant de l'azote du protoxyde d'azote.

Mais cette évaluation indirecte aurait exigé l'analyse complète des gaz sortant du calorimètre, pour s'assurer qu'ils ne contenaient pas d'oxygène libre. Nous avons négligé cette détermination, qui eût été, il faut l'avouer, d'un contrôle précieux pour les expériences.

On voit que nous raisonnons ici dans l'hypothèse de la décomposition du protoxyde d'azote sous l'influence de la chaleur et du charbon avec production d'acide carbonique, d'oxyde de carbone et d'azote. L'expérience nous a prouvé, en effet, qu'il ne se produit, dans ce cas, que des traces négligeables de vapeurs nitreuses. De plus, les expériences spéciales que nous rapporterons plus bas nous ont prouvé que le protoxyde d'azote était susceptible de se décomposer nettement en oxygène et en azote par l'action de la chaleur seule, en ne donnant que des traces de vapeurs nitreuses, contrairement à ce qui était généralement admis.

Effectuons maintenant le calcul conformément au raisonnement énoncé plus haut. Pour cela, nous commencerons par fondre en une seule les six expériences inscrites au tableau. Nous raisonnerons en conséquence sur les sommes des chiffres de chacune des trois premières colonnes, afin d'obtenir un résultat moyen.

Les $29^{gr},772$ d'acide carbonique, formés directement, équivalent à $8^{gr},1196$ de carbone.

Les $6^{gr},127$ d'acide carbonique, provenant de l'oxyde de carbone formé, contiennent $1^{gr},6710$ de carbone; d'où

$$\begin{array}{rcr} \overset{gr}{8,1196} \times 8080 & = & \overset{cal}{65606,5} \\ 1,6710 \times 2473 & = & 4132,4 \\ \hline & & 69738,9 \end{array}$$ somme des unités de chaleur.

Le nombre 69738,9 correspondrait à la chaleur dégagée par le charbon transformé à la fois en acide carbonique et en oxyde de carbone, en supposant la combustion effectuée dans l'oxygène pur.

Soustrayant ce nombre de 97304, somme inscrite à la première colonne du tableau (qui représente la chaleur dégagée par la formation des mêmes produits de combustion obtenus à l'aide du protoxyde d'azote), on obtient

27565,1.

Ce nombre 27565 représentera la quantité de chaleur dégagée par $23^{gr},8804$ d'oxygène en se séparant de l'azote du protoxyde d'azote.

Ces $23^{gr},8804$ représentent, en effet, l'oxygène total, tant de l'acide carbonique que de l'oxyde de carbone formés.

On aura donc pour 1 gramme d'oxygène, dans ces mêmes conditions,

$$\frac{27565}{23,8804} = 1154 \text{ unités de chaleur,}$$

dégagées par l'effet de la ségrégation chimique.

Maintenant, il sera facile de comprendre comment, à l'aide de ce dernier résultat, on pourra compléter le nombre qui devra exprimer la chaleur de combustion du carbone formant de l'acide carbonique aux dépens de l'oxygène du protoxyde d'azote.

En effet, $3^{gr},899$ (oxyde de carbone total) exigent $2^{gr},228$ d'oxygène pour former de l'acide carbonique.

La quantité de chaleur dégagée par ce poids d'oxygène abandonné par le protoxyde d'azote sera

$$2,228 \times 1154 = 2571,1 \text{ unités de chaleur,}$$

auxquelles il faut ajouter la quantité de chaleur que dégageraient 3gr,899 d'oxyde de carbone en brûlant dans l'oxygène libre. On a ainsi

$$2571,1 + 3,899 \times 2403 = 7941,4 \text{ unités de chaleur,}$$

pour représenter la chaleur que produiraient 3gr,899 d'oxyde de carbone en brûlant dans le protoxyde d'azote.

Il faudra ajouter ces 7941,4 unités de chaleur à 97304, somme des nombres contenus dans la première colonne du tableau et exprimant les quantités de chaleur versées dans le calorimètre par la combustion directe (et sans correction) du charbon total dans le protoxyde d'azote.

Nous aurons ainsi

$$97304 + 7941,4 = 109245,4.$$

Divisant par 9gr,7906, poids total du charbon brûlé dans les six expériences, on obtient

$$\frac{109245,4}{9,7906} = 11158,2 \text{ unités de chaleur.}$$

En définitive :

Un gramme de charbon, en se transformant en acide carbonique par sa combustion dans le protoxyde d'azote, dégagerait

11158,2 unités de chaleur,

résultat qui représente la moyenne des six expériences.

Le même calcul appliqué aux éléments de chacune des six expériences nous fournira le tableau suivant :

EXPÉRIENCES.	CHALEUR DÉGAGÉE par 1 gramme d'oxygène se séparant de l'azote du protoxyde d'azote.	POUVOIR CALORIFIQUE DU CARBONE transformé en acide carbonique par le protoxyde d'azote.
I.	1253	11419
II.	1162	11178
III.	1038	10847
IV.	1138	11115
V.	1185	11240
VI.	1149	11143
	Moyenne. 1154	Moyenne. 11158

Le défaut de concordance de quelques-uns de ces nombres entre eux doit faire regretter de n'avoir pas fait la part de la décomposition possible d'une fraction du protoxyde d'azote employé, sans que l'oxygène séparé ait contribué à la combustion du charbon.

Il est évident que le nombre le plus faible doit se rapprocher le plus du nombre réel.

Cette conclusion se trouvera d'ailleurs confirmée par l'expérience que nous allons rapporter; elle a trait à l'effet calorifique résultant de la décomposition du protoxyde d'azote par la chaleur seule, effet que nous avons mesuré directement, ainsi que nous allons l'expliquer.

Chaleur dégagée par la décomposition du protoxyde d'azote sous l'influence de la chaleur seule.

Ces expériences se liant directement aux déterminations précédentes, nous croyons préférable d'exposer immédiatement la méthode que nous avons suivie et les résultats obtenus, en renvoyant plus loin les détails des expériences purement chimiques que nous avons faites pour constater l'action d'une température élevée sur le protoxyde d'azote, le bioxyde d'azote et l'acide hypoazotique.

Pour le moment, nous admettrons comme démontrée la

ségrégation nette et simple de l'azote et de l'oxygène à l'état de pureté, par l'action de la chaleur sur le protoxyde d'azote.

Voici les dispositions employées pour opérer la décomposition et pour recueillir la chaleur dégagée :

La chambre à combustion est fermée en A par un bouchon métallique représenté *Pl. III*, *fig.* 5, tome XXXIV. Le protoxyde d'azote descend par le tube central *a* dans un cylindre en platine, et sort en remontant dans l'espace cylindrique annulaire compris entre le cylindre central ouvert par son fond et un second cylindre enveloppant, également en platine, et fermé à sa partie inférieure. Avant de sortir de l'appareil calorimétrique par l'orifice *b*, le gaz est forcé de parcourir les spires d'un serpentin en cuivre présentant un développement de 1 mètre environ; le gaz se rend ensuite sur la cuve à mercure, où il est recueilli et analysé.

Pour communiquer au protoxyde d'azote la chaleur nécessaire à sa décomposition, le système du double cylindre en platine est enveloppé de charbon contenu dans une cartouche K, *fig.* 3, percée de trous à sa partie inférieure.

Cette cartouche est celle qui nous a servi pour nos combustions de charbon décrites dans la première partie de ce travail. Elle s'adapte de la même manière au bouchon que nous venons de décrire. Il n'y a aucune communication possible entre la partie de l'appareil qui contient le protoxyde d'azote en circulation et celle où s'opère la combustion du charbon destiné à chauffer et à décomposer le gaz. L'oxygène nécessaire à la combustion du charbon arrive par le tube *c*.

Les produits de la combustion, après s'être répandus dans la chambre, sortent à la façon ordinaire par une tubulure latérale *s*, *fig.* 3, communiquant avec un deuxième serpentin inférieur S, qui n'est autre que le serpentin habituellement employé dans nos expériences décrites dans la première partie de ce travail. Les produits de la combustion sont recueillis et dosés, et l'on opère exactement

comme s'il s'agissait d'une détermination de la chaleur de combustion du charbon dans l'oxygène. A la fin de l'expérience, on balaye, à l'aide d'un courant de protoxyde d'azote, les gaz restant dans le cylindre de platine, pour les amener en totalité sur la cuve à mercure.

On comprend qu'avec cette disposition, l'appareil calorimétrique recueille la quantité de chaleur due : 1° à la combustion du charbon employé comme source de chaleur; 2° à la décomposition du protoxyde d'azote par l'action de la température élevée. Il est facile d'évaluer l'effet calorifique dû uniquement à la ségrégation chimique de l'azote et de l'oxygène, connaissant la quantité de charbon brûlé et sa chaleur de combustion. Voici les résultats d'une expérience :

	cal
Unités de chaleur recueillies par le calorimètre..	11609,3
Unités de chaleur dues à la combustion du charbon	11195,6
Différence attribuable à la décomposition du protoxyde d'azote........	415,7

Analyse du gaz après l'action de la chaleur (1).

Gaz total recueilli sur le mercure. (Bar. $0^m,75625$. Th. 12°). $940^{cc},7$

	cc
Volume à 0 degré et à $0^m,760$........	858,5
Protoxyde d'azote non décomposé et à soustraire..	41,3
Différence........	817,2

Cent volumes de gaz décomposé contenaient :

Azote libre........	67,53
Oxygène libre........	32,47
	100,00

(1) Cette analyse a été faite en absorbant le protoxyde d'azote par l'alcool, l'oxygène par le phosphore à froid et à chaud, et mesurant chaque fois le résidu.

On a donc, pour le poids de l'oxygène devenu libre,

$$\frac{0^{lit},81727 \times 1^{gr},437}{0,3247} = 0^{gr},38117,$$

et ces $0^{gr},38117$ d'oxygène, en devenant libres, ont dégagé 415,7 unités de chaleur; d'où

$$\frac{417,7}{0,38117} = 1090,5.$$

On trouve ainsi 1090,5 unités pour exprimer la quantité de chaleur résultant de la ségrégation chimique de 1 gramme d'oxygène provenant du protoxyde d'azote.

Remarquons que ce nombre s'écarte peu de 1038, nombre minimum déduit des expériences directes inscrites au tableau du paragraphe précédent.

Expériences chimiques relatives à l'action de la chaleur sur les composés gazeux de l'oxygène et de l'azote.

On admet généralement que, à l'exception de l'acide hypoazotique, toutes les combinaisons d'azote et d'oxygène sont décomposables par l'action de la chaleur, en donnant naissance à de l'acide hypoazotique et à de l'oxygène, ou bien à de l'acide hypoazotique et à de l'azote.

Nous avons reconnu, ainsi que nous l'avons déjà annoncé, que le protoxyde d'azote, chauffé au rouge, se décompose nettement en azote et en oxygène; nous avons également soumis à l'action de la chaleur le bioxyde d'azote, et nous avons vu qu'il résistait à la décomposition, tout aussi bien que la vapeur hypoazotique.

Voici les expériences préalables que nous avons faites avant de déterminer, comme on l'a vu précédemment, la chaleur dégagée par la décomposition du protoxyde d'azote.

Le protoxyde d'azote lavé et desséché traversait, au fur et à mesure de sa production, un tube étroit en porcelaine que l'on portait à une température élevée, soit à l'aide du

charbon de bois, soit à l'aide d'un mélange de coke et de charbon de bois. Le gaz recueilli sur l'eau et analysé à sa sortie du tube, nous a indiqué nettement le rapport de 1 volume d'azote à $\frac{1}{2}$ volume d'oxygène : il n'y avait que des traces insignifiantes de vapeurs nitreuses ou de bioxyde d'azote dues à la décomposition de ces vapeurs par l'eau. Encore est-il permis d'attribuer ce résultat à l'impureté du gaz lui-même ; car on sait avec quelle facilité le protoxyde d'azote entraîne mécaniquement des gouttelettes acides lorsque la décomposition de l'azotate d'ammoniaque est rapide.

Observations relatives aux phénomènes constatés sur le protoxyde d'azote.

Le fait du dégagement de chaleur qui accompagne la ségrégation chimique de l'oxygène et de l'azote est de nature à suggérer quelques réflexions.

Ordinairement, en effet, la séparation de deux éléments chimiques combinés entraîne une absorption de chaleur égale à celle que dégageraient ces mêmes éléments libres lorsqu'ils viennent à se combiner (en supposant d'ailleurs les circonstances semblables, de façon à pouvoir faire abstraction des effets calorifiques dus au changement d'état physique).

Nous sommes forcés de reconnaître dans les résultats de ces expériences l'influence d'une circonstance nouvelle : ainsi l'oxygène provenant de la décomposition du protoxyde d'azote ne se comporte pas comme l'oxygène libre. Il est donc probable que l'oxygène, pour se combiner avec l'azote, doit éprouver une transformation qui entraîne un phénomène calorifique indépendant de l'acte de la combinaison elle-même. Si nous nous reportons au volume que l'oxygène occupe à l'état libre ou combiné à l'azote dans le protoxyde d'azote, nous voyons que ce dernier volume est double du premier.

Que ce soit le changement de volume ou toute autre mo-

dification qui rende l'oxygène apte à se combiner à l'azote, il n'en ressort pas moins le fait d'une fixation de chaleur pour le développement d'affinités chimiques nouvelles.

Il serait donc intéressant de pouvoir examiner comparativement les effets produits par les corps à l'état naissant ou dans les conditions ordinaires. Or, si l'on pouvait modifier l'oxygène au point de lui communiquer la propriété de se combiner directement à l'azote, on observerait sans doute un effet calorifique considérable accompagnant cette transformation.

Les expériences de M. Schœnbein, de MM. de la Rive et Marignac, ont conduit à envisager le corps appelé d'abord *ozone* comme une modification de l'oxygène. Nous avons fait sans succès diverses tentatives pour transformer complétement l'oxygène en ozone; mais, pour arriver au but que nous nous proposions d'atteindre, il nous aurait fallu produire une assez grande quantité d'ozone sans l'absorber au moment de sa formation, comme l'ont fait récemment MM. E. Fremy et Edmond Becquerel dans leurs importantes recherches qui ont mis complétement en évidence la véritable nature de l'ozone. Qu'il nous soit permis, à ce sujet, de rappeler que dès les premières recherches communiquées à l'Académie par M. Marignac, nous avions émis l'opinion que l'ozone pouvait être considérée comme une modification moléculaire de l'oxygène (1), et que des modifications de ce genre pouvaient bien rendre compte des phénomènes chimiques qui ne se produisent qu'avec des corps *à l'état naissant*.

Si la modification de l'oxygène n'entraîne pas de changement dans le volume de ce gaz (2), comme nous l'avions sup-

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences,* tome XXIII, page 199. Cette conclusion, qui manquait dans la communication de M. Marignac à l'Institut, se trouve au surplus dans sa Note insérée aux *Archives de l'Électricité,* tome V, et qui est encore d'une date antérieure à notre communication.

(2) Nous avons fait quelques expériences dans cette direction à l'aide

posé d'abord, il s'ensuivrait que cette modification de l'oxygène serait du même ordre que celle constatée par M. Draper sur le chlore qui, sous l'influence de l'insolation, acquiert des affinités spéciales. De plus, d'après nos propres recherches, le chlore dégage des quantités de chaleur différentes pour produire les mêmes combinaisons, suivant qu'il a subi ou non l'action directe des rayons solaires. Or, dans ces différentes circonstances, le chlore conserve son volume primitif, ainsi que nous l'avons constaté par des expériences directes.

Il est d'un haut intérêt scientifique de voir surgir des modifications permanentes dans les affinités des corps simples sous l'influence des principaux agents impondérables, chaleur, lumière, électricité. Des travaux récents ont signalé, en effet, le phosphore rouge, le chlore *insolé* et l'ozone ou oxygène *électrisé*.

Action de la chaleur sur le bioxyde d'azote et sur l'acide hypoazotique.

Le bioxyde d'azote soumis à la température qui décompose le protoxyde d'azote, puis recueilli sur l'eau et analysé, ne nous a fourni que des traces d'azote et de vapeurs nitreuses. La presque totalité du gaz qui passe résiste à la décomposition ; nous ferons observer, au surplus, que quelques soins qu'on prenne dans la préparation du bioxyde d'azote, il est difficile que le gaz produit ne contienne pas des traces d'azote et de protoxyde d'azote, ainsi que nous le constations sur le gaz même destiné à subir l'action de la chaleur.

Il suit de là que la faible quantité de protoxyde d'azote préexistant dans le gaz devait fournir de l'oxygène, en se décomposant, et donner au contact du bioxyde d'azote, les

d'un appareil fondé sur le même principe que celui qui nous a servi à observer les variations possibles de volume du chlore *insolé*, comme on le verra dans la suite de notre travail. Nos expériences faites sur l'oxygène d'abord pur, puis ozoné, semblent exclure une variation sensible de volume.

vapeurs rouges visibles à l'issue du tube de porcelaine chauffé ; ainsi l'azote obtenu dans le gaz sortant du tube était dû, en partie au protoxyde d'azote décomposé, en partie à l'azote préexistant dans le gaz au moment de sa préparation.

Nous avons cru devoir soumettre à une vérification rigoureuse le fait, assez généralement admis, de la non-décomposition de la vapeur hypoazotique par l'action d'une température élevée.

Voici comment nous avons disposé l'expérience, afin de pouvoir faire repasser un assez grand nombre de fois la même quantité d'acide hypoazotique dans le tube de porcelaine incandescent.

L'acide hypoazotique liquide était contenu dans un matras d'essayeur portant deux tubes de verre : l'un communiquant avec le tube de porcelaine incandescent ; l'autre recourbé verticalement, ayant la longueur d'un tube barométrique et plongeant dans le mercure. A leur sortie du tube de porcelaine, les gaz et vapeurs étaient dirigés dans un matras en tout point semblable au précédent et muni du même tube barométrique plongeant également dans le mercure. Ce deuxième matras était entouré d'un mélange réfrigérant pour condenser les vapeurs nitreuses. En enlevant la glace et en portant le mélange réfrigérant d'un matras à l'autre, le même matras pouvait servir alternativement à condenser les vapeurs et à faire bouillir ensuite l'acide hypoazotique liquide.

Or voici ce que nous avons observé et ce qui a été d'une netteté frappante : une fois l'air de l'appareil balayé, on pouvait faire passer autant de fois que l'on voulait l'acide hypoazotique d'un matras à l'autre, sans qu'il se dégageât à travers le mercure la moindre bulle de gaz.

Nous croyons ces faits intéressants au point de vue de la chimie générale. M. Dumas a depuis longtemps, dans ses Leçons, appelé l'attention des chimistes sur le fait de la

stabilité de l'acide hypoazotique qui paraît jouer dans beaucoup de réactions le rôle d'un radical, principalement dans les cas de substitution de la vapeur nitreuse à l'hydrogène dans un assez grand nombre de composés organiques. Nos expériences montrent que le bioxyde d'azote possède une stabilité comparable à celle de l'acide hypoazotique, contrairement à ce que l'on admettait généralement, tandis que le protoxyde d'azote, gaz moins oxygéné que les précédents, éprouve une décomposition totale en ses éléments azote et oxygène. Ces résultats offriront quelque intérêt en se rappelant que le bioxyde d'azote joue dans plusieurs réactions un rôle semblable à celui de l'acide hypoazotique. Dans les nitrosulfates de M. Pelouze, en effet, le bioxyde d'azote peut être considéré comme remplaçant l'oxygène des sulfates; dans les sels de protoxyde de fer, le bioxyde d'azote se fixe à la manière de l'oxygène, ainsi que l'a prouvé M. Peligot; enfin, d'après M. Cahours, le bioxyde d'azote entre en combinaison à la manière d'un radical avec le carbure de l'essence de fenouil.

Décomposition de l'azotate d'ammoniaque sous l'influence d'une température élevée.

Tous les chimistes savent que lorsqu'on projette de l'azotate d'ammoniaque cristallisé (*nitrum flagrans*) dans une capsule de platine chauffée, la décomposition s'opère avec incandescence. D'après les faits que nous avons constatés, ce résultat s'expliquerait facilement par le dégagement de chaleur qui accompagne la ségrégation chimique de l'azote et de l'oxygène unis dans le protoxyde d'azote. Nous avons cru en conséquence intéressant de rechercher par l'expérience les produits de la décomposition de l'azotate d'ammoniaque porté brusquement à une température rouge.

Voici l'appareil que nous avons disposé à cet effet, *Pl. I, fig.* 14 : Un creuset de platine *c* est engagé dans une plaque de porcelaine dégourdie *p* munie d'un trou cir-

culaire à cet effet; ce creuset est recouvert par une cloche en verre, qui n'est autre que la partie la plus large d'une allonge coupée. Cette partie d'allonge, formant couvercle, repose par ses bords inférieurs sur la plaque de porcelaine, en enveloppant les bords du creuset, de telle façon que l'eau formée ruisselle le long des parois de l'allonge sans retomber dans le creuset. Une couche suffisamment épaisse de lut argileux entoure l'allonge et le creuset, de manière à ne permettre la sortie du gaz que par la partie supérieure de l'allonge.

L'ouverture supérieure de l'allonge est fermée par une bonde en liége percée de deux trous; l'un reçoit le tuyau d'un robinet en verre, l'autre un large tube abducteur pour recueillir les gaz sur l'eau. La clef du robinet est percée à jour par un large trou, par lequel on peut faire tomber l'azotate d'ammoniaque introduit fragment par fragment; on ferme en *b* par un petit bouchon de liége qui s'oppose à la fuite des gaz, au moment où l'on tourne la clef du robinet pour faire tomber l'azotate d'ammoniaque dans le creuset. On a soin de maintenir le creuset incandescent au moyen de la flamme d'une lampe à alcool.

Les gaz, qui ne peuvent sortir que par le tube abducteur, sont recueillis sur l'eau et analysés.

Au moment de la déflagration, on aperçoit à travers la partie transparente de l'appareil une coloration notable, indiquant la présence de l'acide hypoazotique dans les produits de la réaction.

Les gaz étant recueillis sur l'eau, il s'ensuit que cet acide hypoazotique a dû donner de l'acide azotique et du bioxyde d'azote; ce dernier s'est ajouté au bioxyde d'azote préexistant. Au début de l'expérience on balayait l'air par plusieurs déflagrations successives en perdant les gaz. Les gaz recueillis consistent uniquement en azote et bioxyde d'azote, dans des rapports qui varient d'une expérience à l'autre, mais qui cependant sont toujours compris entre certaines limites.

Voici les résultats de deux expériences qui donnent le maximum et le minimum pour le rapport des deux gaz qui se forment :

	I.	II.
Azote................	25,8	32,6
Bioxyde d'azote.........	19,2	12,4

On voit que l'azote est constamment prédominant.

En examinant ces résultats, on est conduit à admettre que l'action de la chaleur rouge sur l'azotate d'ammoniaque ne donne pas uniquement naissance aux produits de la décomposition du protoxyde d'azote par la chaleur. Il est probable que la première phase de la réaction donne lieu à une production simultanée de protoxyde et de bioxyde d'azote, que le premier gaz, en se décomposant, est la cause du phénomène d'incandescence, et que la réaction de l'oxygène, devenu libre sur le bioxyde d'azote préexistant, fournit de l'acide hypoazotique que l'eau décompose ensuite à la manière ordinaire.

Les deux modes de décomposition suivants peuvent coexister dans des rapports variables :

1°. $(AzO^5, AzH^3) = 2AzO + 3HO = 3HO + 2Az + 2O$ (par une température plus élevée);

2°. $(AzO^5, AzH^3) = AzO^2 + Az + 3HO$.

et par suite on aura de l'acide hypoazotique, du bioxyde d'azote et de l'azote, et, en présence de l'eau, du bioxyde d'azote et de l'azote comme seuls produits gazeux. On conçoit dès lors que le bioxyde d'azote et l'azote soient les seuls gaz que signale l'analyse, et, de plus, que l'azote soit toujours prédominant par rapport au bioxyde d'azote, bien que les rapports de ces deux gaz puissent varier d'une expérience à l'autre.

Décomposition de l'eau oxygénée (1).

Il était intéressant de rechercher si le fait de la ségrégation chimique de l'oxygène s'effectuait encore avec dégagement de chaleur pour d'autres composés que le protoxyde d'azote.

Les belles expériences de M. Thenard sur l'eau oxygénée, et parmi celles-ci, la décomposition de l'oxyde d'argent au contact de l'eau oxygénée qui se décompose elle-même avec ignition, nous ont signalé l'étude du dégagement de chaleur qui semble devoir accompagner la décomposition du bioxyde d'hydrogène.

Nous avons eu recours, pour mesurer la chaleur dégagée effectivement par l'eau oxygénée qui se décompose, à un calorimètre à mercure d'une disposition très-simple, que nous décrirons avec détails dans la troisième partie de nos recherches (2).

Comme cet appareil n'intervient dans cette partie de notre travail que pour cette seule expérience, nous nous bornerons à en indiquer le principe. Il se compose d'un réservoir contenant 12 kilogrammes de mercure environ dans lequel se trouve une moufle cylindrique contenant du mercure, et dans laquelle on peut plonger le tube de verre où doivent s'effectuer les réactions. L'effet calorifique est déduit de l'observation de la dilatation survenue dans la masse de mercure qui constitue une sorte de réservoir de thermomètre.

Le tube de verre, destiné aux réactions qui donnent naissance à un dégagement de gaz, est représenté *Pl. I, fig.* 23; il est muni d'un tube étroit à deux branches parallèles *f*, soudé en *e*, et son développement a pour but de permettre au gaz de céder toute sa chaleur au mercure avant de sortir du calorimètre.

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXI, page 1083.

(2) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXII, p. 1140.

Nous n'avions pas encore installé ce tube lors de nos expériences sur l'eau oxygénée.

Nous avons opéré avec un tube ordinaire dans lequel nous placions de l'eau oxygénée à 25 volumes environ.

La décomposition de l'eau oxygénée était provoquée par l'introduction rapide d'un peu de noir de platine contenu dans une petite cuiller en platine. Dans le cas de l'emploi du tube à branche, le manche de la cuiller devrait être fixé au bouchon de liége fermant l'orifice du tube.

Pour connaître la quantité d'oxygène dégagé, on pesait, avant et après, tout le système comprenant le tube et son liquide, ainsi que la cuiller contenant le noir de platine. On mettait fin à l'expérience lorsque le dégagement d'oxygène devenait insignifiant.

La quantité de chaleur dégagée était évaluée de la manière qui sera exposée plus tard avec détails.

Nous avons obtenu ainsi les résultats suivants, rapportés à 1 gramme d'oxygène provenant de la décomposition de l'eau oxygénée :

I...........	1349	unités de chaleur.
II...........	1264	
III..........	1313	
IV...........	1288	
Moyenne......	1303	

Les différences observées entre ces nombres sont surtout attribuables à la difficulté de régulariser le dégagement d'oxygène; lorsque celui-ci est trop rapide, il est difficile que le gaz cède toute sa chaleur au calorimètre avant d'en sortir, lorsqu'on n'emploie pas le tube à deux branches. Ce qui prouve que telle est en effet la cause des divergences, c'est que dans une expérience faite à cela près dans les mêmes conditions, mais en accélérant beaucoup la rapidité du dégagement, nous n'avons obtenu que 1150 unités de chaleur. Nous croyons que le nombre maximum obtenu, 1349, est le plus rapproché de la vérité. Il est clair, d'ailleurs, que ce nombre doit être trop faible de la quan-

tité de chaleur latente enlevée par l'eau entraînée par l'oxygène humide. D'ailleurs, le poids de cette eau, enlevée à l'état de vapeur, et dont nous n'avons pas tenu compte dans les pesées qui ont fourni les nombres précédents, donnerait lieu à une correction également additive.

Ces éléments de corrections introduits dans l'expérience n° 1, faite à la température de 10 degrés, augmenteraient le nombre trouvé, de 14 unités de chaleur environ.

Nous pourrons donc admettre comme le nombre le plus rapproché de la vérité,

1363 unités de chal. par gramme d'oxygène qui abandonne l'eau.

On se rappelle que 1 gramme d'oxygène, en se séparant de l'azote du protoxyde d'azote, dégage 1154 unités de chaleur. On voit donc que ce nombre diffère notablement du précédent, d'autant plus qu'il faudrait encore ajouter au nombre 1363 la chaleur due au passage de l'oxygène de l'état liquide à l'état gazeux, quantité qui, suivant toute probabilité, ne doit pas être inférieure à la chaleur latente de vaporisation de l'eau. On aurait ainsi une quantité de chaleur presque double pour représenter la ségrégation chimique de l'oxygène provenant de l'eau oxygénée, en la comparant à l'effet obtenu pour le protoxyde d'azote.

Les phénomènes calorifiques dus à la décomposition de l'eau oxygénée justifient l'hypothèse que nous avons proposée à l'occasion des expériences sur le protoxyde d'azote et relative à un état différent de l'oxygène *libre* et de l'oxygène *naissant*, en rapport avec la chaleur mise en jeu dans les deux cas.

Décomposition de l'oxyde d'argent (1).

L'oxyde d'argent destiné aux expériences a été préparé à l'état de pureté, en précipitant l'azotate d'argent pur par l'eau de chaux.

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXI, page 949.

La calcination a été opérée dans le creuset de platine R, *Pl. III, fig.* 4, tome XXXIV ; ce creuset, décrit dans la première partie de notre travail, était revêtu intérieurement d'un enduit vitreux, destiné à garantir le platine du contact de l'argent qui fondait dans nos expériences.

L'oxyde d'argent, employé à l'état de pureté et de siccité parfaite, était pesé avant l'expérience; sa décomposition était produite par la chaleur dégagée à l'aide de la combustion d'un poids connu de charbon. On pouvait donc soustraire, de l'effet calorifique total, la chaleur due à la seule combustion du charbon, et par suite connaître l'effet dû à la décomposition de l'oxyde d'argent. Dans l'expérience dont nous parlons, le creuset de platine, fermé par son couvercle et contenu dans la chambre à combustion, était enveloppé de toutes parts par le charbon contenu dans la cartouche de platine, charbon qui devenait incandescent par sa combustion dans l'oxygène.

Nous avons employé habituellement 4 ou 5 grammes d'oxyde d'argent et $1^{gr},5$ environ de charbon de bois.

Quatre expériences nous ont donné les résultats suivants :

	EXPÉRIENCES.			
	I.	II.	III.	IV.
Le charbon brûlé pendant l'expérience a dû donner.......	11800,5	11856,0	12191,0	10213,9
Chal. reçue par le calorimètre.	11752,3	11831,0	12092,0	10053,1
Différences....... D	48,2	25,0	99,0	160,8
Poids de l'oxyde d'arg. réduit. P	$3^{gr},0214$	$3^{gr},7143$	$3^{gr},6174$	$4^{gr},1740$
Unités de chal. absorbée pour 1 gr. d'oxyde d'arg. décomp. $\frac{D}{P}$	$15^{cal},95$	$6^{cal},73$	$27^{cal},40$	$38^{cal},3$

Moyenne pour 1 gramme d'oxyde d'argent décomposé. $22^{cal},1$

Il résulte de ces nombres que 1 gramme d'oxyde d'argent absorbe, en se décomposant, 22,1 unités de chaleur, ou que 1 gramme d'oxygène, provenant de l'oxyde d'argent, n'absorberait, en devenant libre, que 320,8 unités de chaleur.

Cette quantité très-faible semble indiquer que l'oxyde d'argent, en se décomposant, doit dégager de la chaleur. En effet, si l'on fait intervenir la considération du passage à l'état gazeux de l'oxygène combiné à l'argent et la chaleur latente absorbée qui en est la conséquence, on ne peut admettre un nombre aussi faible pour représenter cet effet.

En admettant que la chaleur absorbée par la décomposition de l'oxyde d'argent soit égale à la quantité de chaleur dégagée par la formation du même poids d'oxyde d'argent (supposé formé directement), on trouverait que 1 gramme d'argent dégage, en s'oxydant, 23,7 unités de chaleur.

Décomposition du spath d'Islande et de l'arragonite (1).

Nous avons eu occasion de faire ressortir dans la première partie de nos recherches, que le soufre, corps dimorphe, ne dégageait pas, en brûlant, la même quantité de chaleur, suivant qu'on opérait avec l'une ou l'autre forme cristalline.

Il nous a paru intéressant d'étudier comparativement les phénomènes calorifiques que présenteraient le spath d'Islande et l'arragonite en se décomposant.

Nous avons opéré avec le calorimètre à eau : nous nous servions du creuset Q, *Pl. III*, *fig.* 4, tome XXXIV, dans lequel on plaçait un poids connu, soit de spath d'Islande, soit d'arragonite ; ce creuset avait 20 millimètres de haut et 8 millimètres de diamètre, il pouvait contenir environ 2 grammes de matière. Ce creuset était placé dans la cartouche en platine, et enveloppé du charbon nécessaire pour

---

(1) *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, t. XXIV, p. 1081.

chauffer le carbonate. L'expérience était dirigée comme celle de la calcination de l'oxyde d'argent.

La quantité de matière décomposée par la chaleur était déduite de la différence de poids du creuset et de son contenu avant et après l'expérience (vu la pureté des échantillons) (1).

Résultats des expériences faites sur le spath d'Islande.

	EXPÉRIENCES (1).			
	I.	II.	III.	IV.
Le charbon brûlé pendant l'expérience a dû donner	16432,5	17582,8	18021,4	18186,4
Unités de chaleur recueillies par le calorimètre..	16320,4	17397,4	17778,0	17990,3
D. Différences ou unités de chaleur absorbées par le spath en se décomposant............	111,8	185,4	243,4	196,1
Spath soumis à l'expérience....	$2^{gr},527$	$1^{gr},165$	$1^{gr},162$	$1^{gr},116$
Acide carbonique dégagé.......	0,163	0,291	0,325	0,269
Chaux correspondant à l'ac. carb.	0,207	0,370	0,414	0,342
P. Chaux carbonatée décomposée	0,370	0,661	0,739	0,611
$\frac{D}{P}$. Unités de chaleur absorbées par 1 gramme de spath en se décomposant...............	301,8	280,4	329,3	320,9
Moyenne....			$308^{cal},1$	

(1) Les résultats relatifs au spath calcaire présentent de grands écarts qu'il faut sans doute attribuer principalement à la faible quantité de spath décomposée. Nous exposerons plus tard une méthode par la voie humide, d'après laquelle nous avons cru pouvoir déduire avec plus de précision que la chaleur absorbée par la décomposition du spath est plus élevée que la moyenne rapportée ci-dessus.

Nous avons laissé subsister nos premiers nombres qui n'infirment pas le sens de nos conclusions relativement à l'arragonite.

(1) Nous avons reconnu que $4^{gr},3$ de spath chauffé à 300 degrés environ, n'ont perdu que $0^{gr},003$, et que $4^{gr},3$ d'arragonite chauffés de la même manière n'ont perdu que $0^{gr},006$.

Ainsi, 1 gramme de spath d'Islande absorberait 308,1 unités de chaleur pour se décomposer. Dans chaque expérience, le spath non décomposé restait parfaitement transparent, il ne paraissait nullement modifié.

Résultats des expériences faites sur l'arragonite.

	EXPÉRIENCES.			
	I.	II.	III.	IV.
Le charbon brûlé pendant l'expérience a dû donner...........	18299,0	17538,7	14115,0	12961,0
Unités de chaleur recueillies par le calorimètre....	18219,7	17576,5	14355,0	13032,0
	Chaleur absorbée.	Chaleur dégagée.	Chaleur dégagée.	Chaleur dégagée
D. Différences.......	− 79,3	+37,8	+ 140,0	+71,0
Arragonite soumise à l'expér...	gr 1,361	gr 1,946	gr 4,192	gr 4,115
Acide carbonique dégagé.......	0,166	0,076	0,062	0,005
Chaux correspondant à l'acide carbonique dégagé.	0,211	0,097	0,079	?
Arragonite décomposée.......	0,377	0,173	0,141	?
C. Quantité de chal. qu'aurait absorbée en se décomposant un poids de spath égal au poids de l'arragonite décomposée.	−116,2	− 53,3	− 42,4	0,0

Les nombres inscrits à la ligne horizontale D exigent une interprétation : en effet, ils constatent un dégagement de chaleur pour trois expériences, tandis que l'expérience n° 1 indique une absorption de chaleur ; ces nombres diffèrent d'ailleurs entre eux : mais ils mettent en évidence un fait intéressant, c'est que l'arragonite dégage de la chaleur lorsqu'elle n'est soumise qu'à une température capable de la désagréger, sans la décomposer. Dans l'expérience n° 1, on a décomposé une quantité notable de carbonate : il y a eu chaleur absorbée, mais bien moins que si l'on eût opéré sur le spath calcaire. Dans les expériences n°s 2 et 3,

l'effet calorifique dû au seul changement de structure cristalline s'est montré prédominant.

L'expérience n° 4 présente l'effet calorifique dû à la désagrégation, non compliqué du phénomène de décomposition (1). Nous croyons donc avoir mis en évidence que, lorsque l'arragonite chauffée se transforme en spath rhomboédrique, en se désagrégeant, circonstance connue des minéralogistes, il y a (par le fait seul de ce changement d'état moléculaire sans décomposition chimique) dégagement de chaleur.

Nous avons constaté le sens du phénomène, mais nous ne prétendons pas, dans ce qui va suivre, assigner en nombres précis la valeur de cet effet calorifique. Nous possédons dans le tableau ci-dessus, les données nécessaires pour calculer la quantité de chaleur dégagée par 1 gramme d'arragonite, en se transformant en spath rhomboédrique. Les résultats ne pourront être qu'approchés, puisqu'ils seront entachés des écarts que présentent entre eux les éléments des expériences. Néanmoins le dégagement de chaleur ne peut être contesté, parce qu'il est peu marqué; il nous suffira, en effet, de rappeler la sécurité et la concordance des déterminations de la chaleur de combustion du charbon de bois, pour reconnaître qu'une différence de 71 unités de chaleur (indiquée au tableau, expérience n° 4) est le triple de l'erreur possible dans l'évaluation de la quantité de chaleur dégagée par le charbon brûlé.

Au premier abord, l'expérience n° 4 semblerait faite dans les conditions les plus favorables pour déterminer l'effet dû au seul changement de système cristallin, puisque la perte au feu a été presque nulle; elle est surtout intéres-

(1) En effet, on peut faire abstraction des $0^{gr},005$ de perte, puisque ce nombre coïncide sensiblement avec la perte de poids éprouvée par l'arragonite chauffée à 300 degrés, ainsi que cela a été constaté dans une expérience préliminaire.

sante pour indiquer le sens du phénomène; mais comme l'examen de la substance chauffée nous a montré que la désagrégation n'avait été que partielle, il vaut mieux recourir aux expériences précédentes, dans lesquelles il y a eu assez de matière décomposée pour ne pas laisser trace d'arragonite non modifiée. Connaissant, par des expériences antérieures, la chaleur absorbée par la décomposition du spath d'Islande pur, les différences entre les nombres calculés, inscrits à la dernière ligne horizontale C du tableau, et les nombres observés, inscrits à la ligne horizontale D, seront attribuables à la chaleur dégagée lors du changement de système cristallin; en voici le résumé :

EXPÉRIENCES.	POIDS DE L'ARRAGONITE qui a subi la transformation.	CHALEUR DÉGAGÉE pour transformer l'arragonite en spath.	UNITÉS DE CHALEUR par gramme d'arragonite transformée.
I.	gr 1,361	{ − 79,3 ; + 116,2 } = 36,9	27,1
II.	1,946	{ + 37,8 ; + 53,3 } = 91,1	46,7
III.	4,192	{ + 140,0 ; + 43,0 } = 183,4	43,7
	Moyenne.		39,1

Le nombre moyen $39^{cal},1$ est de l'ordre des différences que présente le soufre, dans sa chaleur de combustion, suivant qu'on opère avec des échantillons appartenant à l'un ou à l'autre de ses systèmes cristallins.

Comme dernière vérification, nous avons déterminé la chaleur absorbée par la décomposition complète de cristaux d'arragonite, soumis préalablement à une calcination incomplète, mais suffisante pour les désagréger en entier.

Nous avons obtenu les nombres suivants, qui sont rapportés à 1 gramme de matière :

	283,0
	310,0
	305,0
Moyenne	299,3 unités de chaleur.

La transformation de l'arragonite en spath rhomboédrique par la chaleur est un fait connu des minéralogistes, et les belles expériences de M. Mitscherlich prouvent que l'action de la chaleur qui s'exerce inégalement sur les axes des cristaux qui n'appartiennent pas au système régulier, peut aller jusqu'à produire des changements de système cristallin.

Nous avons cherché à constater la marche successive de la transformation moléculaire de l'arragonite en spath rhomboédrique, en ayant recours à l'emploi de la lumière polarisée qui donne lieu à des phénomènes différents, suivant qu'on examine des cristaux biréfringents à un axe, comme le spath d'Islande, ou à deux axes, comme l'arragonite.

Un rayon de lumière polarisée, traversant une plaque de cristal biréfringent à un axe et taillée perpendiculairement à cet axe, produit des anneaux colorés traversés par une croix dont les extrémités sont épanouies en pinceaux; cette croix est blanche ou noire, suivant que l'analyseur laisse passer ou arrête la lumière polarisée primitivement.

Une plaque, taillée dans un cristal biréfringent à deux axes perpendiculairement à sa ligne moyenne, étant traversée par la lumière polarisée, présente, on le sait, soit une série d'anneaux colorés traversés par une barre, soit (dans le cas où les axes sont assez rapprochés) deux systèmes d'anneaux colorés, réunis extérieurement par des courbes de la forme de la *lemniscate;* les pôles de ces anneaux sont traversés par une bande droite ou courbe, suivant la direc-

tion du plan des pôles par rapport au plan de polarisation du rayon incident.

La bande est pareillement blanche ou noire, suivant que la lumière polarisée peut ou ne peut pas traverser l'analyseur, ou suivant que ce dernier a son plan de polarisation parallèle ou perpendiculaire au plan du polariseur primitif.

Voici comment nous avons disposé l'expérience :

Une plaque d'arragonite, taillée perpendiculairement à la ligne moyenne et posée sur une lame de verre, était chauffée en dessous et latéralement, au moyen d'une lampe à alcool, pendant qu'on faisait passer à travers cette plaque d'arragonite un rayon de lumière polarisée.

Avant l'échauffement, on voyait cinq anneaux colorés autour de chaque pôle : les deux anneaux extérieurs de chaque système se touchaient.

En chauffant la plaque, les deux systèmes d'anneaux se sont rapprochés pour se toucher suivant le quatrième anneau, les cinquièmes anneaux, fondus en un seul, formant une *lemniscate* autour des deux systèmes. En continuant à chauffer, le contact des quatrièmes anneaux a eu lieu, et au moment où ces anneaux allaient s'ouvrir, le cristal se fendit subitement dans tous les sens et perdit sa transparence en devenant laiteux.

Nous avons vainement essayé de donner un peu de transparence à la partie désagrégée au moyen de divers liquides, mais sans réussir.

Quoi qu'il en soit, notre expérience montre la tendance des deux pôles à se confondre, et le phénomène des anneaux qui s'ouvrent pour permettre le rapprochement, indique la tendance au passage du système biréfringent à deux axes au système à un axe.

TROISIÈME PARTIE.

Dans cette partie de notre travail nous avons réuni les résultats de nos recherches sur plusieurs phénomènes physicochimiques, étudiés à l'aide du calorimètre à mercure.

Nous subdiviserons cette partie de notre Mémoire en quatre sections, dont voici le sommaire :

Première section. — Description du calorimètre à mercure. — Dispositions spéciales pour la détermination des chaleurs spécifiques et latentes des corps à divers états physiques.

Deuxième section. — Phénomènes calorifiques déterminés par la dissolution des corps et par diverses réactions chimiques, telles que l'hydratation des acides et des bases, la combinaison des acides et des bases, la précipitation des métaux d'après la loi de Richter, les doubles décompositions des sels par voie humide, le déplacement d'un élément par un autre dans une combinaison binaire, etc.

Troisième section. — Détermination des chaleurs spécifiques et latentes de divers corps.

Quatrième section. — Détermination de la chaleur dégagée dans la condensation des gaz par les corps poreux.

Comme appendice, nous placerons dans cette section les résultats de nos expériences sur la chaleur dégagée ou absorbée par les changements brusques de volumes des gaz à l'aide d'un appareil qui nous est propre.

PREMIÈRE SECTION.

Description du calorimètre à mercure.

Cet appareil, considéré dans ses dispositions les plus essentielles, peut être envisagé comme un thermomètre à vaste réservoir de mercure, et susceptible de loger dans son intérieur les corps qui dégagent ou absorbent de la chaleur.

Notre calorimètre à mercure est représenté *Pl. I, fig.* 15. Le réservoir *b* est un ballon de verre de 1 litre

environ de capacité; il porte trois ouvertures: la première O reçoit un tube mince en fer *m*, ou en platine, par conséquent bon conducteur de la chaleur et inattaquable par le mercure: ce tube, fermé à l'une de ses extrémités, a 2 $\frac{1}{2}$ à 3 centimètres de diamètre et 10 à 11 centimètres de longueur; il est fixé par du mastic de fontainier fondu avec de la glu marine; le fond du tube est arc-bouté contre la paroi du réservoir au moyen d'une baguette de verre mastiquée à ses deux extrémités; cet arc-boutant s'oppose à la poussée du mercure qui sans cela soulèverait infailliblement le tube.

C'est dans ce tube *m*, que nous appellerons la *moufle*, qu'on porte le tube en verre très-mince E, représenté à part, *fig.* 17; celui-ci reçoit les corps soumis à l'expérience; il est baigné par 100 grammes de mercure environ, servant à équilibrer rapidement la température du corps et celle du mercure du réservoir. Ce tube en verre est retenu en place par un bouchon de liége *bb* dans lequel s'engage la partie la plus étroite du tube. La pression de ce bouchon contre les parois du tube métallique permet au tube de verre de résister à la poussée du mercure; *a* représente un agitateur en verre destiné à mélanger les corps en réaction; il peut traverser un bouchon *f* destiné à fermer l'ouverture du tube de verre.

La deuxième ouverture O' correspond à une partie du ballon recourbée verticalement et étranglée; contre cette ouverture s'applique l'extrémité recourbée d'un tube capillaire horizontal *t* destiné à mesurer les changements de volume du mercure du réservoir; ce tube étant mis en place, on soude au point de jonction *t'* avec de la glu marine. Le mercure sortant par le bec étranglé du ballon est obligé de se répandre alors dans le tube capillaire; celui-ci se termine par un entonnoir qui sert de trop-plein au mercure déversé en dehors des conditions des expériences.

Le tube *tt* doit être choisi bien cylindrique, ou bien

doit être parfaitement calibré ; celui qui nous sert est rigoureusement cylindrique dans toute sa longueur, qui est de 500 millimètres environ. Une règle divisée en millimètres *r*, fixée contre le tube, sert à évaluer les longueurs de colonne mercurielle à partir d'un point déterminé, les fractions de millimètre étant données par la visée à l'aide d'une lunette.

La tubulure supérieure O″ reçoit un piston en acier *c*, mû par une vis ; ce piston, en s'enfonçant dans le mercure ou en se relevant, permet d'amener au point voulu l'extrémité de la colonne de mercure du tube capillaire horizontal. On s'arrange pour donner à ce piston des dimensions et une course telles, qu'on puisse revenir au même point de repère, même pour une variation de 8 ou 10 degrés de température.

Pour remplir ce réservoir de mercure, on y fait le vide en le plaçant sous une cloche tubulée reposant sur la platine de la machine pneumatique, puis on fait tomber le mercure à travers la douille de la cloche à l'aide d'un entonnoir très-effilé à son extrémité. On évite ainsi l'inconvénient de quelques matelas d'air restant entre les parois du verre et le mercure, et qui rendraient incertaines toutes les lectures.

On voit, d'après la figure, que le réservoir repose sur les bords circulaires de la cavité d'une plaque de liége contenue dans une caisse en bois, renfermant de la ouate ou du duvet de cygne pour envelopper de toutes parts le ballon. Cette enveloppe non conductrice protége la masse de mercure contre les variations de la température ambiante (1).

Pour faire la lecture sur le tube avec une grande précision et sans parallaxe sensible, nous nous sommes servis d'une lunette munie d'un micromètre divisé sur verre en vingtiè-

(1) Nous avons songé depuis à entourer tout le système d'une enveloppe d'eau, comme pour le calorimètre décrit dans la première partie de nos recherches.

3.

environ de capacité ; il porte trois ouvertures : la première O reçoit un tube mince en fer *m*, ou en platine, par conséquent bon conducteur de la chaleur et inattaquable par le mercure : ce tube, fermé à l'une de ses extrémités, a 2 $\frac{1}{2}$ à 3 centimètres de diamètre et 10 à 11 centimètres de longueur ; il est fixé par du mastic de fontainier fondu avec de la glu marine ; le fond du tube est arc-bouté contre la paroi du réservoir au moyen d'une baguette de verre mastiquée à ses deux extrémités ; cet arc-boutant s'oppose à la poussée du mercure qui sans cela soulèverait infailliblement le tube.

C'est dans ce tube *m*, que nous appellerons la *moufle*, qu'on porte le tube en verre très-mince E, représenté à part, *fig.* 17 ; celui-ci reçoit les corps soumis à l'expérience ; il est baigné par 100 grammes de mercure environ, servant à équilibrer rapidement la température du corps et celle du mercure du réservoir. Ce tube en verre est retenu en place par un bouchon de liége *bb* dans lequel s'engage la partie la plus étroite du tube. La pression de ce bouchon contre les parois du tube métallique permet au tube de verre de résister à la poussée du mercure ; *a* représente un agitateur en verre destiné à mélanger les corps en réaction ; il peut traverser un bouchon *f* destiné à fermer l'ouverture du tube de verre.

La deuxième ouverture O′ correspond à une partie du ballon recourbée verticalement et étranglée ; contre cette ouverture s'applique l'extrémité recourbée d'un tube capillaire horizontal *t* destiné à mesurer les changements de volume du mercure du réservoir ; ce tube étant mis en place, on soude au point de jonction *t′* avec de la glu marine. Le mercure sortant par le bec étranglé du ballon est obligé de se répandre alors dans le tube capillaire ; celui-ci se termine par un entonnoir qui sert de trop-plein au mercure déversé en dehors des conditions des expériences.

Le tu[illegible] être choisi bien cylindrique, ou bien

doit être parfaitement calibré; celui qui nous sert est rigoureusement cylindrique dans toute sa longueur, qui est de 500 millimètres environ. Une règle divisée en millimètres *r*, fixée contre le tube, sert à évaluer les longueurs de colonne mercurielle à partir d'un point déterminé, les fractions de millimètre étant données par la visée à l'aide d'une lunette.

La tubulure supérieure O″ reçoit un piston en acier *c*, mû par une vis; ce piston, en s'enfonçant dans le mercure ou en se relevant, permet d'amener au point voulu l'extrémité de la colonne de mercure du tube capillaire horizontal. On s'arrange pour donner à ce piston des dimensions et une course telles, qu'on puisse revenir au même point de repère, même pour une variation de 8 ou 10 degrés de température.

Pour remplir ce réservoir de mercure, on y fait le vide en le plaçant sous une cloche tubulée reposant sur la platine de la machine pneumatique, puis on fait tomber le mercure à travers la douille de la cloche à l'aide d'un entonnoir très-effilé à son extrémité. On évite ainsi l'inconvénient de quelques matelas d'air restant entre les parois du verre et le mercure, et qui rendraient incertaines toutes les lectures.

On voit, d'après la figure, que le réservoir repose sur les bords circulaires de la cavité d'une plaque de liége contenue dans une caisse en bois, renfermant de la ouate ou du duvet de cygne pour envelopper de toutes parts le ballon. Cette enveloppe non conductrice protége la masse de mercure contre les variations de la température ambiante (1).

Pour faire la lecture sur le tube avec une grande précision et sans parallaxe sensible, nous nous sommes servis d'une lunette munie d'un micromètre divisé sur verre en vingtiè-

(1) Nous avons songé depuis à entourer tout le système d'une enveloppe d'eau, comme pour le calorimètre décrit dans la première partie de nos recherches.

environ de capacité ; il porte trois ouvertures : la première O reçoit un tube mince en fer *m*, ou en platine, par conséquent bon conducteur de la chaleur et inattaquable par le mercure : ce tube, fermé à l'une de ses extrémités, a 2 $\frac{1}{2}$ à 3 centimètres de diamètre et 10 à 11 centimètres de longueur ; il est fixé par du mastic de fontainier fondu avec de la glu marine ; le fond du tube est arc-bouté contre la paroi du réservoir au moyen d'une baguette de verre mastiquée à ses deux extrémités ; cet arc-boutant s'oppose à la poussée du mercure qui sans cela soulèverait infailliblement le tube.

C'est dans ce tube *m*, que nous appellerons la *moufle*, qu'on porte le tube en verre très-mince E, représenté à part, *fig.* 17 ; celui-ci reçoit les corps soumis à l'expérience ; il est baigné par 100 grammes de mercure environ, servant à équilibrer rapidement la température du corps et celle du mercure du réservoir. Ce tube en verre est retenu en place par un bouchon de liége *bb* dans lequel s'engage la partie la plus étroite du tube. La pression de ce bouchon contre les parois du tube métallique permet au tube de verre de résister à la poussée du mercure ; *a* représente un agitateur en verre destiné à mélanger les corps en réaction ; il peut traverser un bouchon *f* destiné à fermer l'ouverture du tube de verre.

La deuxième ouverture O′ correspond à une partie du ballon recourbée verticalement et étranglée ; contre cette ouverture s'applique l'extrémité recourbée d'un tube capillaire horizontal *t* destiné à mesurer les changements de volume du mercure du réservoir ; ce tube étant mis en place, on soude au point de jonction *t′* avec de la glu marine. Le mercure sortant par le bec étranglé du ballon est obligé de se répandre alors dans le tube capillaire ; celui-ci se termine par un entonnoir qui sert de trop-plein au mercure déversé en dehors des conditions des expériences.

Le tube *tt* doit être choisi bien cylindrique, ou bien

doit être parfaitement calibré; celui qui nous sert est rigoureusement cylindrique dans toute sa longueur, qui est de 500 millimètres environ. Une règle divisée en millimètres *r*, fixée contre le tube, sert à évaluer les longueurs de colonne mercurielle à partir d'un point déterminé, les fractions de millimètre étant données par la visée à l'aide d'une lunette.

La tubulure supérieure O″ reçoit un piston en acier *c*, mû par une vis; ce piston, en s'enfonçant dans le mercure ou en se relevant, permet d'amener au point voulu l'extrémité de la colonne de mercure du tube capillaire horizontal. On s'arrange pour donner à ce piston des dimensions et une course telles, qu'on puisse revenir au même point de repère, même pour une variation de 8 ou 10 degrés de température.

Pour remplir ce réservoir de mercure, on y fait le vide en le plaçant sous une cloche tubulée reposant sur la platine de la machine pneumatique, puis on fait tomber le mercure à travers la douille de la cloche à l'aide d'un entonnoir très-effilé à son extrémité. On évite ainsi l'inconvénient de quelques matelas d'air restant entre les parois du verre et le mercure, et qui rendraient incertaines toutes les lectures.

On voit, d'après la figure, que le réservoir repose sur les bords circulaires de la cavité d'une plaque de liége contenue dans une caisse en bois, renfermant de la ouate ou du duvet de cygne pour envelopper de toutes parts le ballon. Cette enveloppe non conductrice protége la masse de mercure contre les variations de la température ambiante (1).

Pour faire la lecture sur le tube avec une grande précision et sans parallaxe sensible, nous nous sommes servis d'une lunette munie d'un micromètre divisé sur verre en vingtiè-

(1) Nous avons songé depuis à entourer tout le système d'une enveloppe d'eau, comme pour le calorimètre décrit dans la première partie de nos recherches.

environ de capacité; il porte trois ouvertures : la première O reçoit un tube mince en fer *m*, ou en platine, par conséquent bon conducteur de la chaleur et inattaquable par le mercure : ce tube, fermé à l'une de ses extrémités, a 2 $\frac{1}{2}$ à 3 centimètres de diamètre et 10 à 11 centimètres de longueur; il est fixé par du mastic de fontainier fondu avec de la glu marine; le fond du tube est arc-bouté contre la paroi du réservoir au moyen d'une baguette de verre mastiquée à ses deux extrémités; cet arc-boutant s'oppose à la poussée du mercure qui sans cela soulèverait infailliblement le tube.

C'est dans ce tube *m*, que nous appellerons la *moufle,* qu'on porte le tube en verre très-mince E, représenté à part, *fig.* 17; celui-ci reçoit les corps soumis à l'expérience; il est baigné par 100 grammes de mercure environ, servant à équilibrer rapidement la température du corps et celle du mercure du réservoir. Ce tube en verre est retenu en place par un bouchon de liége *bb* dans lequel s'engage la partie la plus étroite du tube. La pression de ce bouchon contre les parois du tube métallique permet au tube de verre de résister à la poussée du mercure; *a* représente un agitateur en verre destiné à mélanger les corps en réaction; il peut traverser un bouchon *f* destiné à fermer l'ouverture du tube de verre.

La deuxième ouverture O′ correspond à une partie du ballon recourbée verticalement et étranglée; contre cette ouverture s'applique l'extrémité recourbée d'un tube capillaire horizontal *t* destiné à mesurer les changements de volume du mercure du réservoir; ce tube étant mis en place, on soude au point de jonction *t′* avec de la glu marine. Le mercure sortant par le bec étranglé du ballon est obligé de se répandre alors dans le tube capillaire; celui-ci se termine par un entonnoir qui sert de trop-plein au mercure déversé en dehors des conditions des expériences.

Le tube *tt* doit être choisi bien cylindrique, ou bien

doit être parfaitement calibré; celui qui nous sert est rigoureusement cylindrique dans toute sa longueur, qui est de 500 millimètres environ. Une règle divisée en millimètres *r*, fixée contre le tube, sert à évaluer les longueurs de colonne mercurielle à partir d'un point déterminé, les fractions de millimètre étant données par la visée à l'aide d'une lunette.

La tubulure supérieure O″ reçoit un piston en acier *c*, mû par une vis; ce piston, en s'enfonçant dans le mercure ou en se relevant, permet d'amener au point voulu l'extrémité de la colonne de mercure du tube capillaire horizontal. On s'arrange pour donner à ce piston des dimensions et une course telles, qu'on puisse revenir au même point de repère, même pour une variation de 8 ou 10 degrés de température.

Pour remplir ce réservoir de mercure, on y fait le vide en le plaçant sous une cloche tubulée reposant sur la platine de la machine pneumatique, puis on fait tomber le mercure à travers la douille de la cloche à l'aide d'un entonnoir très-effilé à son extrémité. On évite ainsi l'inconvénient de quelques matelas d'air restant entre les parois du verre et le mercure, et qui rendraient incertaines toutes les lectures.

On voit, d'après la figure, que le réservoir repose sur les bords circulaires de la cavité d'une plaque de liége contenue dans une caisse en bois, renfermant de la ouate ou du duvet de cygne pour envelopper de toutes parts le ballon. Cette enveloppe non conductrice protége la masse de mercure contre les variations de la température ambiante (1).

Pour faire la lecture sur le tube avec une grande précision et sans parallaxe sensible, nous nous sommes servis d'une lunette munie d'un micromètre divisé sur verre en vingtiè-

(1) Nous avons songé depuis à entourer tout le système d'une enveloppe d'eau, comme pour le calorimètre décrit dans la première partie de nos recherches.

environ de capacité; il porte trois ouvertures : la première O reçoit un tube mince en fer *m*, ou en platine, par conséquent bon conducteur de la chaleur et inattaquable par le mercure : ce tube, fermé à l'une de ses extrémités, a 2 $\frac{1}{2}$ à 3 centimètres de diamètre et 10 à 11 centimètres de longueur; il est fixé par du mastic de fontainier fondu avec de la glu marine; le fond du tube est arc-bouté contre la paroi du réservoir au moyen d'une baguette de verre mastiquée à ses deux extrémités; cet arc-boutant s'oppose à la poussée du mercure qui sans cela soulèverait infailliblement le tube.

C'est dans ce tube *m*, que nous appellerons la *moufle*, qu'on porte le tube en verre très-mince E, représenté à part, *fig.* 17; celui-ci reçoit les corps soumis à l'expérience; il est baigné par 100 grammes de mercure environ, servant à équilibrer rapidement la température du corps et celle du mercure du réservoir. Ce tube en verre est retenu en place par un bouchon de liége *bb* dans lequel s'engage la partie la plus étroite du tube. La pression de ce bouchon contre les parois du tube métallique permet au tube de verre de résister à la poussée du mercure; *a* représente un agitateur en verre destiné à mélanger les corps en réaction; il peut traverser un bouchon *f* destiné à fermer l'ouverture du tube de verre.

La deuxième ouverture O′ correspond à une partie du ballon recourbée verticalement et étranglée; contre cette ouverture s'applique l'extrémité recourbée d'un tube capillaire horizontal *t* destiné à mesurer les changements de volume du mercure du réservoir; ce tube étant mis en place, on soude au point de jonction *t′* avec de la glu marine. Le mercure sortant par le bec étranglé du ballon est obligé de se répandre alors dans le tube capillaire; celui-ci se termine par un entonnoir qui sert de trop-plein au mercure déversé en dehors des conditions des expériences.

Le tube *tt* doit être choisi bien cylindrique, ou bien

doit être parfaitement calibré; celui qui nous sert est rigoureusement cylindrique dans toute sa longueur, qui est de 500 millimètres environ. Une règle divisée en millimètres *r*, fixée contre le tube, sert à évaluer les longueurs de colonne mercurielle à partir d'un point déterminé, les fractions de millimètre étant données par la visée à l'aide d'une lunette.

La tubulure supérieure O″ reçoit un piston en acier *c*, mû par une vis; ce piston, en s'enfonçant dans le mercure ou en se relevant, permet d'amener au point voulu l'extrémité de la colonne de mercure du tube capillaire horizontal. On s'arrange pour donner à ce piston des dimensions et une course telles, qu'on puisse revenir au même point de repère, même pour une variation de 8 ou 10 degrés de température.

Pour remplir ce réservoir de mercure, on y fait le vide en le plaçant sous une cloche tubulée reposant sur la platine de la machine pneumatique, puis on fait tomber le mercure à travers la douille de la cloche à l'aide d'un entonnoir très-effilé à son extrémité. On évite ainsi l'inconvénient de quelques matelas d'air restant entre les parois du verre et le mercure, et qui rendraient incertaines toutes les lectures.

On voit, d'après la figure, que le réservoir repose sur les bords circulaires de la cavité d'une plaque de liége contenue dans une caisse en bois, renfermant de la ouate ou du duvet de cygne pour envelopper de toutes parts le ballon. Cette enveloppe non conductrice protége la masse de mercure contre les variations de la température ambiante (1).

Pour faire la lecture sur le tube avec une grande précision et sans parallaxe sensible, nous nous sommes servis d'une lunette munie d'un micromètre divisé sur verre en vingtiè-

(1) Nous avons songé depuis à entourer tout le système d'une enveloppe d'eau, comme pour le calorimètre décrit dans la première partie de nos recherches.

mes de millimètres; cette lunette, représentée *Pl. I*, *fig.* 16, est disposée de la manière suivante : L'objectif *a* se trouve juste à la moitié de la distance entre le tube *t* et le micromètre *m* placé au foyer de l'oculaire *b*; on sait que dans ce cas les objets font au foyer conjugué une image de même grandeur que l'objet; les millimètres de la règle pouvaient être divisés directement en vingtièmes par le micromètre oculaire divisé sur verre.

La lunette, fixée à un support dont le pied se mouvait parallèlement à la longueur du tube et de la règle divisée, ne se déplaçait que parallèlement à elle-même. Son inclinaison dans le plan vertical perpendiculaire au tube permettait à l'observateur une position commode, et favorisait aussi la lecture des divisions de la règle parfaitement éclairée, ainsi que le ménisque du mercure dans le tube.

Un fil métallique recourbé *i*, fixé à la partie supérieure du tube de la lunette et du côté de l'objectif, est destiné à reconnaître à quelle division de la règle s'applique la lecture. A cet effet, l'extrémité recourbée et aiguë de ce fil rase les divisions de la règle dans le mouvement de l'instrument, l'image de la pointe métallique vue dans la lunette doit correspondre au fil vertical intérieur.

L'appareil repose sur une planchette horizontale élevée d'environ 2 décimètres au-dessus de la table qui supporte tout le système. C'est sur cette planche que l'on fait glisser le pied de la lunette guidé en *o*, comme le montre la figure.

Notre appareil à réservoir mercuriel pouvait constituer soit un thermomètre à poids, soit un thermomètre à tige. Nous avions essayé d'abord la première méthode d'observation, mais nous avons bientôt été forcés de l'abandonner, par plusieurs raisons que l'on devinera sans peine, et qu'il serait surabondant d'exposer. Nous nous sommes arrêtés à l'emploi de la tige thermométrique; seulement, au lieu de faire corps avec le réservoir, notre tige, comme on l'a vu,

peut en être séparée facilement ; il suffit pour cela de chauffer légèrement la soudure à la glu marine, qui réunit les deux parties. Cette disposition permet de nettoyer facilement le tube, ce qui est indispensable pour qu'une longueur déterminée reçoive toujours le même volume de mercure pur.

L'emploi d'une grande masse de mercure présente plusieurs avantages. On peut se convaincre, en effet, que la dilatation des parois du réservoir lorsqu'on porte, pendant un instant très-court, un corps légèrement chaud dans l'intérieur, ne devient sensible qu'au bout d'un certain temps qui est suffisant pour effectuer une expérience. Ainsi nous avons vu qu'avec une masse de 12 kilogrammes de mercure environ, il fallait cinq minutes pour que la dilatation de l'enveloppe fût accusée par une rétrogradation de la colonne mercurielle, qui s'avance au contraire dès le premier moment de l'introduction d'un corps chaud dans la moufle.

En outre, l'emploi d'une grande masse de mercure s'oppose à une trop grande élévation de température du calorimètre, et par conséquent des corps placés dans la moufle, ce qui affaiblit notablement la correction due aux chaleurs spécifiques variables des corps en expérience (1).

Graduation du calorimètre. — Nous avons jugé utile de graduer notre instrument d'après un principe qui nous rendît indépendants de toute correction relative à la masse et aux chaleurs spécifiques respectives des différents corps qui constituent le calorimètre. Nous avons cherché direc-

(1) Nous n'avions pas tenu compte d'abord de la chaleur non transmise au calorimètre et qui reste dans la matière en expérience lorsqu'elle s'est mise en équilibre avec la masse mercurielle. Depuis, nous avons corrigé nos anciens résultats d'après le changement de température et la chaleur spécifique de la matière placée dans le tube. Au reste, il était facile de connaître le changement de température des corps mis en expérience, à l'aide du calorimètre, dont la colonne mercurielle avançait de 112 millimètres pour une augmentation de température de 1 degré.

tement la dilatation correspondant à une *unité de chaleur*, en mesurant cette dilatation dans notre tube.

Dans ce but nous avons versé dans le tube en verre placé dans la moufle du calorimètre, un poids connu d'eau à la température de l'ébullition ; cette eau se refroidissait pendant les quelques minutes qu'elle passait dans le calorimètre, et on prenait sa température finale. En multipliant le poids de l'eau par le nombre de degrés dont cette eau s'était abaissée, on avait le nombre d'unités de chaleur dégagées. Il ne s'agissait plus que de diviser par ce nombre la longueur parcourue dans la tige par la colonne de mercure dilatée, pour avoir en millimètres et fractions de millimètre la valeur d'une unité de chaleur dans notre appareil.

La difficulté qui nous a d'abord arrêtés, était de trouver une forme de vase convenable pour introduire dans la moufle un liquide à une température connue, celle de son ébullition par exemple. Nous nous sommes arrêtés, après bien des essais, à la disposition suivante, qui peut également servir lorsqu'il s'agit de déterminer la chaleur spécifique et la chaleur latente des corps liquides.

Ce vase est une pipette en verre *l*, *fig.* 15, formée d'une boule de 4 centimètres de diamètre, à laquelle sont soudés deux tubes, l'un à la partie supérieure, l'autre latéralement; le premier est effilé, très-long, courbé d'équerre à environ 15 millimètres de la boule, de 8 ou 9 centimètres de longueur, et ne présente à son extrémité que 1 à 2 millimètres d'ouverture, tandis qu'à sa naissance il en a environ 10; le rétrécissement a lieu assez brusquement au coude. Le tube soudé latéralement est cylindrique et courbé en S près de la boule, de telle sorte que son axe se trouve placé juste dans le prolongement du tube effilé ; ce tube sert à la fois d'embouchure à la pipette pour aspirer le liquide, ensuite de manche pour retourner la boule, quand cela est nécessaire, afin de faire écouler le liquide qu'elle contient ; pour cela il suffit de faire rouler simplement le tube

dans les doigts, sans changer la direction du bout effilé et de la tige, comme le fait voir la figure en *s*, où la seconde position du tube à boules a été ponctuée.

Le liquide est chauffé par une lampe à alcool dont la flamme et la mèche sont proportionnées à la volatilité de la substance à échauffer; c'est pour faciliter cette opération que le calorimètre est élevé de 2 décimètres au-dessus de la table qui supporte l'appareil; on peut ainsi éloigner la flamme de la lampe sans la retirer complétement. Pour certains liquides très-volatils, la lampe était remplacée par un bain-marie.

Voici maintenant les détails des opérations exécutées pour fixer en millimètres de l'échelle la valeur d'une unité de chaleur.

La moufle du calorimètre reçoit préalablement le tube de verre taré, destiné à recevoir et à faire connaître la quantité d'eau portée à son point d'ébullition, et dont la température doit affecter la masse de mercure. Le mercure du tube thermométrique est ramené au zéro des divisions, au moyen du piston *c* à vis de rappel déjà décrit.

On prend alors la pipette *l*, *fig.* 15, et l'on introduit dans sa boule quelques fragments de fil de platine; on fait arriver dans cette boule, par aspiration, 4 ou 5 grammes environ d'eau distillée. L'emploi du platine a pour but de régulariser et d'empêcher le retard de l'ébullition de l'eau dans un appareil en verre. On ferme alors le tube le plus large de la pipette et qui sert de manche au moyen d'un petit bouchon de liége. Le liquide de la boule est chauffé en tenant la pipette d'une main et la lampe de l'autre. Quand on arrive près du point d'ébullition, on passe le bec dans la flamme pour l'échauffer sans le secours de la vapeur, et on enlève de temps en temps la gouttelette liquide condensée à l'extrémité du bec effilé de la pipette, au moyen d'une feuille de papier buvard, afin que l'eau s'échappe tout entière librement, sous forme de vapeur, au moment de commencer l'expérience.

On cesse alors un instant de chauffer; l'ébullition s'arrête, et au moment même on fait rapidement tourner la pipette en introduisant vivement son bec jusqu'au fond du tube assujetti dans la moufle; on place de nouveau la lampe pour continuer l'ébullition, et on enlève en même temps le bouchon de liége pour s'opposer à ce que la vapeur sorte par le bec à la fin du déversement de l'eau, ce qui entraînerait une erreur due à la chaleur latente de la vapeur qui se condenserait dans l'appareil.

Aussitôt que le maximum d'élévation de température est signalé par la colonne mercurielle, il faut prendre la température finale de l'eau contenue dans le tube de la moufle; il suffit pour cela de plonger dans cette eau un petit thermomètre qui peut faire partie de la tare du tube, ou bien de plonger ce thermomètre dans le mercure de la moufle, immédiatement après avoir enlevé le tube de verre. On choisit pour cela un thermomètre qui s'affecte rapidement à raison du peu de masse du réservoir, et qui indique avec sécurité le dixième de degré.

La température initiale est la température d'ébullition de l'eau, que l'on peut connaître par l'observation du baromètre.

La différence entre la température de l'eau à son ébullition et à la fin de l'observation, indiquait le nombre de degrés T dont la masse d'eau en expérience s'était abaissée.

Le poids P de cette eau était déterminé directement par la pesée, le tube vide ayant été préalablement taré, ainsi que nous l'avons déjà dit.

Une troisième donnée était encore nécessaire : c'était l'élévation de température de la masse du calorimètre à mercure. Cette quantité N était déduite de la course de la colonne mercurielle évaluée en millimètres et fractions de millimètre.

Pour trouver cette valeur traduite en unités de chaleur reçues par le calorimètre, on avait les données suivantes :

P, poids de l'eau distillée reçue par le tube de la moufle;
T, nombres de degrés exprimant la variation de température de cette eau;
N, nombre de millimètres parcourus par la colonne mercurielle.

En désignant par C la valeur d'une unité de chaleur en millimètres de l'échelle, on aura

$$C = \frac{N}{PT}.$$

Voici les données numériques d'une expérience :

P..................................	$6^{gr},23$
Baromètre à 0°........................	$755^{mm},99$
t = point d'ébullit. de l'eau correspondant.	$99^o,82$
t' = température finale donnée par le thermomètre du tube contenant l'eau.......	$28^o,00$
$t - t'$ = T ou abaissement de température de l'eau............................	$71^o,82$

Voici maintenant le tableau des observations pour déterminer N dans cette expérience :

	TEMPS.		INDICATIONS de la colonne mercurielle en millimètr.	OBSERVATIONS.
	′ ″		mm	
On verse l'eau à.	0,00	Le therm. indique	0,00	L'introduction dure cinq secondes environ.
Après	0,30		100,00	
"	1,00		126,00	
"	1,30		134,00	
"	2,00		136,50	
Maximum.....	2,30		137,30	Stationnaire.
	3,00		137,30	$N = 137^{mm},3$
	3,30		137,30	
	4,00		137,30	Baisse.
"	4,30		137,00	
"	5,00		136,30	
"	5,30		135,80	
"	6,00		135,30	

Donc $C = \frac{137,30}{6,230 \times 71,82} = 0^{mm},30685$ dans cette expérience.

Nous avons fait trois autres déterminations.

Résultats des quatre expériences.

	VALEURS DE C en millimètres.	VALEURS DE P en grammes.	DURÉE jusqu'au maximum.
	mm	gr	′ ″
Première expérience.	0,29776	9,406	4. 0
Deuxième expérience.........	0,30230	9,401	4. 0
Troisième expérience........	0,29441	9,345	4. 0
Quatrième expérience........	0,30685	6,230	2.30
Moyenne.	0,30033		

Cette moyenne nous donne 3 dixièmes de millimètre pour la valeur de 1 unité de chaleur mesurée par le tube de notre calorimètre.

Pour savoir dans quelles limites nous pouvions compter sur cette valeur, nous avons fait des expériences dans des conditions forcées, pour obtenir un chiffre maximum et un chiffre minimum. Ainsi, pour le chiffre minimum, on a laissé l'eau se refroidir en l'introduisant lentement après la cessation de l'ébullition, et sans continuer de la chauffer; de plus, nous avons opéré sur des poids très-forts. Pour le résultat maximum au contraire, nous avons surchauffé, c'est-à-dire nous avons laissé entrer visiblement de la vapeur dans l'appareil; nous avons pris en outre des poids faibles de matière.

Dans ces conditions forcées, nous avons obtenu les nombres suivants :

	NUMÉROS.	VALEUR DE C.	VALEUR DE P.	DURÉE.
		mm	gr	′ ″
Minimum.......	1......	0,27145	8,304	4. 0
	2......	0,28159	12,175	5. 0
Maximum.......	3......	0,32348	3,491	2.30
	4......	0,31567	3,235	2. 0

On voit au surplus qu'on peut assez bien apprécier la valeur d'une expérience en la suivant dans toutes ses phases ; il est facile de limiter les écarts, ce que la pratique enseigne bientôt.

Remarques.

Nous ferons remarquer que la valeur d'une unité de chaleur ainsi exprimée en millimètres de l'échelle ne dépend que du diamètre du tube, et nullement de la masse de mercure. En effet, pour une même quantité de chaleur versée dans le calorimètre, le produit du volume du mercure par l'élévation de température sera un nombre constant ; en effet, le coefficient de dilatation du mercure peut être considéré comme constant, dans les limites de température que comprennent nos observations. L'élévation de température de la masse mercurielle sera en raison inverse de cette masse, et tant que le tube indicateur sera le même ou sera d'un calibre identique, la valeur d'une unité de chaleur déterminée comme précédemment restera constante.

Nous avons attaché de l'importance à graduer notre appareil de manière à pouvoir estimer en unités de chaleur les phénomènes calorifiques observés ; c'était le seul moyen de pouvoir comparer entre eux des phénomènes de différents ordres. Ainsi, par exemple, la graduation une fois faite pour l'eau, on peut exprimer immédiatement les chaleurs spécifiques en les rapportant à leur unité habituelle, à l'eau.

La méthode que nous venons d'exposer nous met à l'abri des corrections relatives au refroidissement ou au réchauffement et abrége le temps. Une expérience peut être accomplie en entier en moins de vingt minutes. L'appareil dont il s'agit offre encore l'avantage d'opérer avec de faibles quantités de matière, et sans pertes considérables de la substance employée.

Pour ne pas attendre, après chaque expérience, que le calorimètre fût revenu à la température ambiante, ce qui eût duré quelques heures, nous ramenions le mercure au zéro de notre échelle, par un refroidissement artificiel à l'intérieur. Nous placions à cet effet de l'éther dans un tube que nous introduisions dans la moufle, et nous provoquions la volatilisation de cet éther en insufflant de l'air à travers le liquide, au moyen d'un soufflet. Il suffisait de quelques grammes d'éther, ou bien d'un peu de glace, pour ramener le calorimètre à sa température initiale dans l'espace de cinq minutes. Quatre ou cinq minutes de plus encore suffisaient largement pour constater l'invariabilité de la colonne de mercure et pour recommencer une nouvelle expérience.

Description du calorimètre à mercure pour la détermination des chaleurs spécifiques des gaz à diverses pressions.

L'appareil est disposé de manière à permettre une circulation continue du gaz à une pression voulue, de sorte que la même masse de gaz peut passer plusieurs fois par le calorimètre, après s'être successivement échauffée et refroidie.

Le gaz destiné à l'expérience est contenu dans un réservoir de fontaine de compression A, *Pl. I, fig.* 26, il est soumis à une pression que l'on peut faire varier, mais qui peut être connue avec précision. Une pompe à double effet B, munie d'un robinet R[1], peut être mise en communication

avec le réservoir du gaz comprimé à l'aide du robinet R.

La pompe a un double rôle à remplir, savoir de balayer toutes les parties de gaz étranger quand on veut faire une détermination, puis de servir à faire circuler le gaz en expérience dans le serpentin du calorimètre, tout en mesurant son volume.

Lorsqu'on veut purger l'appareil d'un gaz pour le remplacer par un autre, le robinet R^v est fermé, tandis que les robinets R et R^{iv} sont ouverts. La pompe peut alors fouler le gaz venant du réservoir dans tout le circuit des tubes; les gaz s'échappent en F, où l'on peut reconnaître le moment où le balayage est suffisant; on ferme alors les robinets R^{iv}, puis le robinet R, et on ouvre le robinet R^v.

Le gaz en expérience occupe donc l'intérieur du corps de pompe B et le système de tubes formant quatre serpentins en C, T, D et E. Parmi ceux-ci, T est le serpentin contenu dans l'intérieur du calorimètre à mercure.

La pompe est à double effet, afin de produire une aspiration et un refoulement continu. Pour cela, le robinet R′ fonctionne absolument comme le tiroir dans les machines à vapeur, ce qui permet de diriger toujours dans le même sens le gaz qui se trouve soit au-dessus, soit au-dessous du piston.

Le gaz partant de la pompe arrive d'abord à l'appareil C, *fig.* 26 et 27, où il doit s'échauffer; c'est un serpentin placé dans un bain liquide et échauffé à une température constante; en sortant de ce serpentin le gaz passe à travers le robinet R″, dont la clef est creuse et loge le réservoir d'un thermomètre destiné à accuser la température du gaz au moment où il pénètre dans le calorimètre T, *fig.* 26 et 27. Le gaz circule dans ce calorimètre en passant dans l'intérieur d'un serpentin en fer de 2 mètres environ de développement; en sortant de ce serpentin, il passe à travers le robinet creux R‴ logeant également un thermomètre destiné à donner la température du gaz à sa sortie.

Le gaz se rend de là au serpentin E plongeant dans de l'eau à la température ambiante, où il revient à une température constante avant de se rendre au corps de pompe, qui l'aspire d'abord, pour le refouler ensuite en lui faisant suivre le même chemin que précédemment.

La partie qui va du robinet R″ au robinet R‴ en passant par le serpentin D, ne livre pas constamment passage au gaz ; le gaz ne décrit ce circuit qu'au commencement de l'expérience : cette opération préliminaire dans laquelle le gaz s'échauffe et circule, mais sans passer par le calorimètre, a pour but d'amener le robinet R″ à la température stationnaire qu'il doit conserver. On corrige ainsi l'influence provenant soit de l'échauffement progressif du robinet d'entrée, soit de l'effet de la conductibilité propre de ce robinet chaud sur le calorimètre. La clef de chaque robinet R″, R‴ est disposée de manière à permettre ces deux modes de circulation, c'est-à-dire à travers le calorimètre ou en dehors de celui-ci.

Les tubes, qui sont aussi minces que le comporte le degré de résistance qu'ils doivent avoir, étant tous de faible section, et le corps de pompe n'ayant que 1 litre de capacité environ, l'expérience n'exige pas un grand volume de gaz, et le jeu répété de la pompe équivaut à l'emploi d'une masse de gaz aussi considérable qu'on le juge nécessaire.

Pour connaître le volume du gaz qui a passé par le calorimètre et par conséquent son poids, on a déterminé par une expérience préalable le volume de gaz déplacé par le jeu du piston; il suffira donc de compter le nombre des coups de piston pour connaître le volume cherché et en déduire le poids, d'après la densité connue du gaz et les circonstances connues de température et de pression.

Pour que le jaugeage donne les mêmes résultats dans la course ascendante et descendante du piston, la tige d'une section uniforme traverse ce piston et traverse également les deux bases du corps de pompe.

La pression à laquelle le gaz se trouve soumise, et qu'il faut nécessairement connaître, est indiquée par un manomètre à air libre M, *fig.* 26 et 27, placé sur le trajet du tube qui relie la pompe au serpentin chauffeur. Ce manomètre, qui peut d'ailleurs être à air comprimé pour les hautes pressions, indique la différence entre la pression intérieure et la pression extérieure accusée par un baromètre.

Pour connaître la pression au-dessus et au-dessous du piston pendant son mouvement, on a un manomètre différentiel N, *fig.* 26 et 28, qui relie les tubes d'entrée et de sortie du gaz par rapport au corps de pompe.

Le réfrigérant et le serpentin D peuvent à la rigueur être disposés de façon à servir de calorimètre à eau dans le cas où l'on jugerait à propos d'établir un contrôle.

Nous n'entrerons pas dans de plus longs détails, car il est facile de comprendre comment, au moyen d'une pompe de compression ou d'une machine pneumatique et du réservoir A, on pourra placer les gaz dans des conditions de pression supérieure ou inférieure à la pression atmosphérique, et étudier leur chaleur spécifique dans ces deux conditions.

RÉSULTATS D'EXPÉRIENCES RELATIVES A L'EMPLOI COMME ENGRAIS DU PHOSPHATE AMMONIACO-MAGNÉSIEN;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE,
Professeur à la Faculté des Sciences.

Mémoire présenté à l'Institut le 2 février 1852.



S'il était possible d'assigner, pour un engrais composé quelconque, la part d'action qui appartient à chacun des éléments qui le constituent, on aurait certainement répondu à l'objet de l'un des plus importants problèmes de

l'agronomie, puisqu'on aurait préparé la solution de la question si intéressante et si capitale des engrais spéciaux, j'allais presque dire la question des engrais concentrés, mot dont on a si souvent abusé dans ces derniers temps beaucoup plus encore qu'on n'a réellement usé de la chose.

J'ai déjà fait, dans cette voie, quelques tentatives, non pour chercher, comme on a pu le penser, comme on l'a même écrit, s'il était possible de remplacer les engrais mixtes ordinaires par des matières purement minérales, mais dans le but de chercher, avec tant d'autres, quelles sont, parmi ces dernières substances, celles qui, dans les bons fumiers, peuvent jouer un rôle important, celles qui, par conséquent, pourraient augmenter leurs bons effets, les compléter, ou permettre d'en réduire sensiblement la dose sans diminuer le produit des récoltes.

Il paraît exister, entre certains éléments qui dominent dans la constitution chimique des cendres des récoltes et la composition du sol qui semble le mieux leur convenir, des relations assez remarquables que les agronomes du XIX[e] siècle se sont attachés à mettre en lumière. Sans attribuer à ces relations une importance exclusive, absolue, on ne peut cependant s'empêcher de reconnaître que certaines substances qui forment une fraction considérable des cendres des récoltes, de celles des grains surtout, ne se trouvent relativement qu'en assez faible proportion dans les engrais ordinaires, dans les fumiers par exemple.

Tel est surtout le cas de l'acide phosphorique ou des phosphates; nous en pouvons dire autant à l'égard de la magnésie.

La présence de la magnésie en si forte proportion dans la graine des céréales, où elle se trouve en quantité beaucoup plus grande que la chaux, lorsque le sol producteur contient souvent cent fois plus de chaux que de magnésie; la grande richesse de ces cendres en phosphates, l'abondance, dans les graines, des matières azotées; enfin, le rôle

si énergiquement actif que les engrais très-riches en azote paraissent jouer sur la végétation ; toutes ces circonstances devaient naturellement conduire à penser qu'une matière exclusivement formée de ces trois substances, le phosphate double d'ammoniaque et de magnésie, devrait produire, comme engrais, un effet utile considérable relativement à son poids.

Dans une Note fort intéressante, insérée dans les *Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences* (séance du 29 septembre 1845), M. Boussingault fit connaître les résultats d'expériences dans lesquelles l'emploi du phosphate ammoniaco-magnésien comme engrais avait produit des effets surprenants sur le maïs quarantain : accroissement de 125 pour 100 dans la récolte de grain ;

De 50 pour 100 dans la hauteur des tiges ;

De 100 pour 100 dans leur diamètre.

« J'ai déjà expérimenté, soit en petit, soit en grand, sur » bien des engrais, disait M. Boussingault dans sa Note ; » mais je n'avais pas encore obtenu des résultats différen- » tiels aussi saillants. »

M. Boussingault avait expérimenté dans des pots qui ne contenaient qu'un pied de maïs chacun, et il se proposait de répéter l'expérience un peu en grand, l'année suivante ; mais diverses circonstances l'en ont détourné. J'ignore si l'expérience du savant agronome a été répétée depuis ; mais elle m'a paru si remarquable, que j'ai cru devoir la répéter en pleine terre, pour mon instruction personnelle et pour celle de mes élèves.

Les expériences dont je vais rendre compte ont été faites sur du froment et sur du sarrasin ordinaire, dans des terres de nature et de qualité très-différentes ; j'ai l'honneur d'en soumettre aujourd'hui les résultats au jugement de l'Académie.

Premières séries d'expériences.

Froment. — Ces expériences ont été faites dans deux pièces de terre contiguës, appartenant à deux propriétaires différents et situées près de Caen (sol calcaire un peu profond).

L'un des champs, appartenant à M. Lucet, appariteur de notre Faculté des Sciences, cultivateur habile et intelligent, était depuis longtemps en bon état de culture. Il était ensemencé en blé connu dans le pays sous le nom de *blé chevalier;* le blé succédait à un bon sainfoin, rompu après sa troisième année de récolte, et qui avait été plâtré au commencement de sa dernière année. Cette pièce de terre avait été antérieurement soumise, plusieurs fois de suite, à la culture alterne betteraves fortement fumées, puis blé; au dernier de ces blés avait succédé un seigle, dans lequel avait été semé le sainfoin dont nous venons de parler.

L'autre champ, ensemencé en blé connu dans le pays sous le nom de *blé chicot,* était une terre fatiguée de céréales et un peu épuisée d'engrais. Le blé dans lequel ont été faites les expériences que nous allons rapporter, médiocrement fumé, succédait à deux avoines d'hiver consécutives.

On a choisi, dans ce dernier champ, trois parcelles contiguës, de 25 centiares chacune, aussi uniformes de végétation que possible, et disposées comme le représente la petite figure ci-jointe :

1 Phosphate à raison de 300 kilogr. par hectare.	3 Rien.
2 Rien.	

Chacune de ces trois parcelles avait $6^m,25$ de longueur

et 4 mètres de largeur. La parcelle n° 3 se trouvait sur le prolongement du n° 1, dans le sens du labour; la parcelle n° 2 était contiguë et parallèle au n° 1.

Cette dernière seule reçut, au commencement d'avril 1851, du phosphate ammoniaco-magnésien à la dose de 750 grammes, ce qui représente 300 kilogrammes par hectare (1).

On donna par-dessus un bon coup de râteau, pour mélanger le phosphate avec la couche de terre superficielle, et l'on hersa de même les deux parcelles qui n'avaient rien reçu, afin que toutes les autres conditions fussent les mêmes, autant que faire se pouvait.

Une pluie survenue le lendemain dut faire pénétrer un peu plus avant une partie du phosphate. Du reste, l'année 1851, depuis cette époque, fut remarquablement sèche.

La récolte du blé, qui eut lieu sous mes yeux, ainsi que le battage, nous conduisit aux résultats numériques suivants, rapportés par le calcul à 1 hectare :

DÉSIGNATION des parcelles.	RÉCOLTE PAR HECTARE.		EXCÉDANT DE RÉCOLTE IMPUTABLE AU PHOSPHATE.	
	Paille.	Grain.	Paille.	Grain.
1	3646 kil	1654 kil	Sur le n° 2. 719 kil Sur le n° 3. 882	Sur le n° 2. 181 kil Sur le n° 3. 218
2	2927	1473	"	"
3	2764	1436	"	"

Les épis du n° 1, au moment de la récolte, paraissaient visiblement plus beaux que ceux des parcelles n°s 2 et 3.

L'excédant de récolte auquel nous devons nous arrêter de préférence est celui que la parcelle n° 1 présente sur le n° 3, non parce qu'il est le plus considérable, mais parce que

(1) Ce phosphate avait été préparé en mélangeant en proportions convenables le phosphate de soude et les sulfates de magnésie et d'ammoniaque préalablement dissous.

nous avons plus de chances de trouver, de cette manière, identité de culture antérieure dans ces deux parcelles disposées bout à bout dans le sens des labours et autres façons; parce qu'en outre ces parcelles se trouvaient toutes deux sur la limite latérale du champ, et que l'on sait que la raie de séparation de deux champs différents est presque toujours affamée d'une manière particulière.

Nous pouvons bien admettre que cette cause ait agi d'une manière proportionnelle sur les parcelles n° 1 et n° 3, tandis que la parcelle n° 2 a dû se trouver dans des conditions moins désavantageuses.

En portant le prix du blé à 25 francs les 100 kilogrammes, et celui de la paille à 30 francs les 1 000 kilogrammes, le n° 1 représente, sur le n° 2, un excédant de recette de 72f 20c, et sur le n° 3, un excédant de 87f 57c par hectare.

Pour que l'emploi du phosphate ammoniaco-magnésien fût pécuniairement avantageux dans de pareilles conditions, il faudrait que son prix de revient maximum fût, dans le premier cas, au-dessous de 24 francs les 100 kilogrammes, et, dans le second, inférieur à 29 francs les 100 kilogrammes.

Pour faire l'essai du phosphate ammoniaco-magnésien sur la seconde pièce de terre, ensemencée en blé chevalier, on a choisi une partie du champ dans laquelle se trouvait, à côté d'une place où le blé avait plus belle apparence que partout ailleurs, une autre place où le blé était moins beau et moins fourni; c'est précisément sur ces parties faibles que le phosphate a été répandu, afin de reconnaître si son emploi ferait arriver, au moment de la récolte, cette partie faible au niveau de la plus forte.

Les expériences ont porté sur six parcelles, dont la figure ci-jointe représente la disposition :

Champ voisin de blé chicot.

2 Phosphate 150 kil. par hectare.	4 Rien.	6 Phosphate 300 kil. par hectare.
1 Phosphate 300 kil. par hectare.	3 Rien.	5 Phosphate 150 kil. par hectare.

Chacune des diverses opérations : dispersion du phosphate, hersage, récolte, battage, etc., fut faite le même jour sur toutes les parcelles, comme pour les expériences précédentes exécutées sur le champ voisin.

Les parcelles, comme dans les expériences que nous venons de rappeler, avaient chacune 25 centiares de superficie (4 mètres de largeur sur 6^{m},25 de longueur).

La parcelle n° 1, qui a reçu 750 grammes de phosphate (300 kilogrammes par hectare), était, au moment de l'épandage, la plus faible des six.

La parcelle n° 3, la plus belle des six au moment de la dispersion du phosphate, n'a rien reçu.

La parcelle n° 5, de moins belle apparence que le n° 3, mais meilleure que le n° 1, reçut 375 grammes de phosphate (150 kilogrammes par hectare).

La parcelle n° 2, située à côté du n° 1, sur la limite longitudinale du champ, moins belle que les n°s 3 et 4, mais supérieure au n° 1, reçut 375 grammes de phosphate (150 kilogrammes par hectare).

La parcelle n° 4, plus belle d'apparence que les n°s 2 et 6, ne reçut rien.

Enfin la parcelle n° 6 reçut 750 grammes de phosphate.

En résumé, les parcelles, au moment de l'épandage, auraient pu se classer ainsi, dans l'ordre de leur beauté relative :

Parcelle n° 3, hors ligne,
» n° 4, également supérieure aux quatre suivantes,
» n° 5,
» n° 6,
» n° 2,
» n° 1.

Le blé n'a versé dans aucune de nos parcelles, bien que la récolte fût très-belle et les épis extrêmement gros et lourds.

La récolte de ces parcelles, faite avec tout le soin possible, a donné les résultats suivants :

DÉSIGNATION des parcelles.	RÉCOLTE PAR HECTARE.		EXCÉDANT DE RÉCOLTE IMPUTABLE AU PHOSPHATE.		
	Paille.	Grain.	Paille.	Grain.	Dose de phosphate.
1	kil 5897	kil 2903	Sur le n° 3 — 1106 Sur le n° 4 + 673	kil — 493 — 73	kil 300
2	5980	3000	Sur le n° 3 — 1023 Sur le n° 4 + 756	— 397 + 24	150
3	7003	3397	"	"	"
4	5224	2976	"	"	"
5	7184	3216	Sur le n° 3 + 181 Sur le n° 4 + 1960	— 181 + 240	150
6	6090	3110	Sur le n° 3 — 913 Sur le n° 4 + 866	— 287 + 137	300

La lecture du tableau qui précède nous montre que, à l'exception du n° 5, qui présente un petit excédant de paille, toutes les parcelles phosphatées sont inférieures en produit au n° 3, sous le rapport du grain comme sous le rapport de la paille, et que les doses de phosphate employées n'ont pas suffi pour amener la récolte des cinq autres parcelles au niveau du produit de la parcelle n° 3, qui n'avait cependant pas reçu de phosphate.

Il est probable que cette dernière partie du champ avait reçu antérieurement, en dépôt temporaire, quelque mon-

ceau d'engrais dont l'action se faisait encore sentir d'une manière vraiment remarquable.

Les résultats apparents de ces deux séries d'expériences, commencées le même jour et terminées le même jour, ne sont pas tout à fait les mêmes, puisque, sous le rapport du rendement, la première série nous offre, en faveur du phosphate d'ammoniaque et de magnésie, un accroissement de plus de 8 pour 100 en poids pour la récolte de grain, une augmentation de 32 pour 100 pour la paille.

Comme le blé, dans cette première série d'expériences, était très-régulier dans la venue, au moment de la dispersion du phosphate, le résultat de ces expériences mérite de fixer notre attention.

La seconde série d'expériences nous a donné des résultats bruts qui paraissent moins avantageux.

Ainsi le n° 3, qui n'a rien reçu, a cependant donné, comme nous l'avons déjà fait remarquer, plus de paille et plus de grain que le n° 1, qui avait reçu du phosphate à raison de 300 kilogrammes par hectare, et plus de grain que le n° 5, sur lequel on avait mis 150 kilogrammes de phosphate par hectare. Mais il ne faut pas oublier que le n° 3 était primitivement beaucoup plus beau que les deux autres; plus beau surtout que le n° 1, qui était le plus faible de tous. Les n°s 2 et 6, au contraire, présentent, en paille et en grain, un excédant de récolte sensible sur la parcelle n° 4, bien que celle-ci eût, au moment de l'épandage du phosphate, un avantage très-marqué sur les n°s 2 et 6.

Si, laissant de côté la parcelle n° 3, dont la supériorité présente une exception dont il est possible de soupçonner les causes, nous prenons comme terme de comparaison la parcelle n° 4, primitivement supérieure, cependant, à toutes nos parcelles phosphatées, nous voyons que ces dernières lui sont toutes devenues supérieures, par leur produit, au moment de la récolte.

Nous croyons donc pouvoir affirmer positivement que,

dans les deux séries d'expériences, le phosphate ammoniaco-magnésien a exercé sur les récoltes une influence réelle et favorable.

Il résulte, d'ailleurs, de ces essais, un fait bien positif, c'est que le blé récolté, dans chaque série, sur les parcelles phosphatées, pèse plus, à volume égal, que le blé récolté sur les parcelles contiguës qui n'avaient pas reçu cette addition d'engrais.

Voici, pour chaque série, le poids de l'hectolitre de grain :

Première série.

	kil
Parcelle n° 1. Poids de l'hectolitre (1)	77,1
» n° 2	76,0
» n° 3	76,1

Différence moyenne en faveur du phosphate, 1^{k},05 ; soit, pour 100, 1^{k},4.

Deuxième série.

	kil	Excès moyen pour 100.
Parcelle n° 1. Poids de l'hectolitre.	75,5	1,8
» n° 2	75,5	1,8
» n° 3	74,0	»
» n° 4	74,4	»
» n° 5	76,4	3,0
» n° 6	76,0	2,4

C'est, comme l'on peut voir, la parcelle n° 3 qui a produit le blé le plus léger.

Nous avions déjà reconnu cette augmentation de poids spécifique du grain, sous l'influence du phosphate ammoniaco-magnésien, à la ferme-école de Quesnay (Calvados), dans une série d'expériences encore inédites que nous fîmes, M. de Muflet et moi, en 1850, sur du blé de mars ;

(1) Ces poids paraîtront tous un peu faibles, comme poids de blé marchand ; mais l'obligation de peser *tout le grain*, bon comme médiocre, a dû faire baisser le poids moyen de l'hectolitre. Notre blé avait été tout simplement vanné avec beaucoup de soin.

le phosphate de potasse nous avait également conduits au même résultat.

Dans les deux séries d'essais de 1851, le rapport de la paille au grain a été sensiblement augmenté dans les parcelles phosphatées; en d'autres termes, le phosphate ammoniaco-magnésien paraît avoir exercé une action proportionnellement plus grande sur la paille que sur le grain. Les expériences auxquelles je faisais allusion tout à l'heure nous avaient conduits à la conclusion inverse pour le blé de mars, à la ferme-école de Quesnay, en 1850.

Cette dernière conclusion est donc moins absolue que celle qui se rapporte à l'accroissement du poids spécifique du grain.

Troisième série d'expériences.

Sarrasin ordinaire. — Ces expériences ont été faites au Plessis-Grimoult, dans un champ appartenant à M. Blin, préparateur de physique et de chimie de notre Faculté, sur un sol médiocre, argilo-siliceux, peu profond, reposant sur une argile jaunâtre imperméable d'une grande compacité.

On a pris quatre parcelles carrées contiguës, de 4 centiares chacune, disposées en échiquier, comme l'indique la figure ci-jointe, et délimitées avec soin par des piquets :

3 Rien.	1 Phosphate 250 kilogr. par hectare.
2 Phosphate 500 kilog. par hectare.	4 Rien.

La parcelle n° 1 a reçu 100 grammes de phosphate ammoniaco-magnésien, dose qui représente 250 kilogrammes par hectare;

La parcelle n° 2 en a reçu 200 grammes, soit 500 kilogrammes par hectare;

Les parcelles n°s 3 et 4 n'ont rien reçu.

Disséminé avec soin à l'aide d'une addition convenable de terre ramassée sur place, le phosphate a été enterré à la herse en même temps que le sarrasin.

Comme l'ensemencement régulier de parcelles d'aussi petites dimensions eût pu offrir quelque difficulté, on a ensemencé le champ tout entier sans se préoccuper des parcelles, qui ont reçu, de cette manière, la semence dans les mêmes conditions que le reste du champ.

Bien avant la floraison du sarrasin, les parcelles n° 1 et n° 2, mais la dernière surtout, se distinguaient des deux autres par leur belle venue, tandis que, dans les deux autres, la plante chétive ne semblait pousser qu'à regret.

Au moment de la récolte, les tiges du sarrasin phosphaté étaient, en hauteur, plus que doubles de celles du sarrasin qui n'avait rien reçu; le diamètre des premières tiges, dans les parties correspondantes, était au moins triple du diamètre des dernières.

La récolte, coupée à la faucille aussi régulièrement que possible, et pesée immédiatement après la coupe, a donné les résultats qui suivent :

			kilog. par hectare.
Pour le n° 1.	Paille et grain	......	6250
» n° 2.	»	......	10000
» n° 3.	»	......	1875
» n° 4.	»	......	2500

Par suite d'un malentendu, les récoltes des parcelles 1 et 2 ont été égrenées ensemble; le produit *moyen* en grain représentait 1 813 kilogrammes par hectare.

Le produit moyen en graine des parcelles 3 et 4 s'éleva seulement à 237^k,5 ; produit insignifiant, si l'on en défalque la semence.

Nous devons ajouter que la graine récoltée sur les par-

celles qui n'avaient rien reçu était beaucoup moins belle que celle des parcelles phosphatées.

Enfin, nous devons ajouter encore que, dans les parcelles n°s 3 et 4, les parties contiguës aux parcelles phosphatées paraissaient se ressentir sensiblement de l'influence du phosphate dont une petite quantité avait sans doute été entraînée hors des n°s 1 et 2, soit pendant l'épandage, soit par le hersage. Cette dernière circonstance a donc dû tendre à diminuer un peu les différences observées dans les résultats.

Le chiffre de 1 813 kilogrammes de graine par hectare, que nous avons pris comme moyenne, n'exprime en réalité ni le rendement de la parcelle n° 1, ni celui de la parcelle n° 2; mais, d'après le vu des récoltes, ce chiffre exprimerait approximativement le rendement d'une parcelle du même terrain à laquelle on aurait donné du phosphate à raison de 350 à 400 kilogrammes par hectare.

En prenant de même la moyenne des récoltes de paille mûre, mais non desséchée, on trouve un rendement qui représente 6312 kilogrammes par hectare.

Pour la partie qui n'avait rien reçu, le rendement moyen s'éleva seulement :

	kilog. par hectare.
En graine sèche, à..................	237,5
En paille mûre, mais non desséchée, à...	1950,0

L'excédant moyen de récolte imputable au phosphate est donc représenté, pour 1 hectare :

	kil	
En graine, par............	1576,	environ 664 pour 100,
En paille non desséchée, par..	4362,	environ 224 pour 100.

L'accroissement de récolte a été grand sur la paille, comme on peut le voir, mais il a été proportionnellement beaucoup plus grand encore sur le grain.

Si, au lieu de considérer la moyenne des récoltes des deux parcelles phosphatées, on eût considéré la récolte de la par-

celle n° 2, sur laquelle on avait répandu 500 kilogrammes de phosphate par hectare, les résultats différentiels seraient encore plus remarquables.

Reste à examiner maintenant la question au point de vue pécuniaire.

Si l'on cote à 18 francs les 100 kilogrammes de graine, prix souvent dépassé à la halle de Caen, l'excédant de récolte produirait un excédant de recette brute de 473 francs pour la graine seulement. Nous pensons que l'excédant de récolte de paille suffirait largement pour couvrir les frais d'épandage du phosphate et les dépenses supplémentaires de liage, de battage, nettoyage, etc., de l'excédant de récolte obtenu sous l'influence du phosphate.

A ce compte, dans les conditions où nous nous étions placés, l'emploi du phosphate ammoniaco-magnésien comme engrais aurait encore présenté de l'avantage, alors même qu'on l'eût payé 100 francs les 100 kilogrammes, prix bien supérieur à celui auquel pourrait un jour le livrer le commerce, si son emploi se généralisait assez pour qu'on pût en faire l'objet d'une fabrication importante.

Nous croyons pouvoir résumer ainsi les résultats de ces quelques essais :

1°. *Le phosphate ammoniaco-magnésien, employé à des doses de* 150 *et de* 300 *kilogrammes par hectare, a exercé sur les récoltes de froment une action favorable très-prononcée.*

2°. *Toutes choses semblables d'ailleurs, son action paraît plus sensible sur les terres qui commencent à se fatiguer de céréales trop fréquemmment répétées* (1).

3°. *L'un des effets constants du phosphate ammoniaco-magnésien sur les récoltes de froment, c'est un accrois-*

(1) D'après les analyses de MM. Boussingault, Berthier, Payen, Peligot, Johnston, etc., l'on sait que ce sont précisément les récoltes de céréales qui prélèvent sur le sol la plus forte proportion de phosphate.

sement sensible dans le poids spécifique du grain; cet accroissement s'est élevé jusqu'à 3 pour 100 *dans nos expériences.*

4°. *Enfin, employé sur le sarrasin ordinaire à la dose de* 250 *à* 500 *kilogrammes par hectare, dans une terre de très-médiocre qualité, ce même phosphate y a produit des résultats différentiels très-remarquables : La récolte de grain a été plus que* SEXTUPLÉE; *la récolte de paille plus que* TRIPLÉE.

NOUVEAUX ESSAIS

Relatifs à l'influence des sulfates sur le rendement des prairies artificielles à base de légumineuses;

PAR M. ISIDORE PIERRE.

Mémoire présenté à l'Institut, le 3 mars 1851.

Les prairies artificielles ont exercé, depuis un demi-siècle surtout, une si grande influence sur les progrès de notre agriculture, que tout ce qui peut tendre à en améliorer la culture, à en augmenter le produit, ne saurait être vu d'un œil indifférent.

C'est ce qui m'a décidé à soumettre au jugement de l'Académie les résultats de quelques expériences faites en 1850 sur divers sulfates, dans le but d'en étudier l'action comparative sur les prairies artificielles.

Dans la séance du 19 octobre 1850, j'eus l'honneur d'exposer à l'Académie les résultats d'une première série d'essais commencés en 1849, continués en 1850, et dont l'objet était l'étude de substances plus ou moins propres à exercer une heureuse influence sur les récoltes du sainfoin.

Parmi ces substances se trouvaient plusieurs sulfates qui se firent remarquer par leurs bons effets; mais, comme les résultats de pareils essais doivent être influencés par une

foule de circonstances, telles que l'état plus ou moins humide de l'atmosphère, l'âge des plantes, etc., j'ai pensé qu'il ne serait pas sans intérêt de faire de nouveaux essais avec quelques-unes *des mêmes substances*, sur la même prairie artificielle dans laquelle avaient été faits les essais de 1849.

Toute cette prairie n'avait pas été employée pour les expériences de l'année précédente, et M. Lucet, outre son utile concours, voulut bien encore mettre à ma disposition la partie de son champ qui n'avait rien reçu en 1849.

Ainsi, dans ces nouvelles expériences, il n'y avait de changé que les circonstances atmosphériques et l'âge du sainfoin qui avait une année de plus; il était à sa troisième année de coupe.

Les substances employées dans ces nouveaux essais sont les suivantes :

1°. Plâtre cuit;

2°. Plâtre cuit et sel à diverses doses;

3°. Plâtre cru;

4°. Plâtre cru additionné de sel à diverses doses;

5°. Sulfate de soude en diverses proportions;

6°. Sulfate d'ammoniaque en diverses proportions.

Ces diverses matières, mélangées d'un peu de terre prise dans le champ même, ont été répandues le 23 avril 1850, par un temps sec et beau; il est tombé, le surlendemain, une pluie douce qui a duré cinq à six heures consécutives.

En somme, le printemps a été assez pluvieux.

Des gelées blanches tardives, survenues dans le courant de mai, ont dû exercer une action défavorable sur la récolte en général, et plus particulièrement sur celle des parcelles dans lesquelles la végétation était plus active, et les extrémités des jeunes rameaux du sainfoin plus tendres, et, par suite, plus sensibles. Chaque parcelle avait 50 centiares de superficie, et présentait la forme d'un rectangle de 4 mètres de largeur sur 12^{m},5 de longueur.

Les expériences n'ont porté que sur une seule coupe de

fourrage, parce que diverses circonstances ont empêché de peser la seconde coupe, après laquelle le sainfoin a été rompu.

Les deux tableaux qui vont suivre donneront, le premier, une idée de la disposition des parcelles sur lesquelles ont été faites les expériences; le second représentera les doses et la nature des substances employées, ainsi que les résultats obtenus.

Quelques remarques faites au moment de l'épandage des sulfates compléteront les données sur lesquelles il sera possible de se baser pour la discussion de ces expériences.

19	20 *	21 *	22 *	23 *	24			
10	11 *	12 *	13 *	14 *	15 *	16 *	17	18 *
1	2 *	3 *	4 *	5 *	6	7 *	8 *	9 *

Chemin d'exploitation.

Les parcelles non marquées d'un astérisque sont celles sur lesquelles on n'avait rien mis.

NUMÉRO d'ordre des parcelles.	SUBSTANCES EMPLOYÉES.	DOSE par hectare.	OBSERVATIONS faites au moment de l'épandage.	RÉCOLTE de fourrage sec par hectare	EXCÉDANT moyen (*) de récolte absolue.	EXCÉDANT par comparaison transversale.	EXCÉDANT par comparaison longitudinale.
		kil		kil	kil	kil	kil
1	Rien.	"	"	"	"	"	"
2	Plâtre cuit.	400	"	8989	600	— 669	"
3	Plâtre cuit. Sel marin.	194 48	"	8566	177	—1092	"
4	Plâtre cuit. Sel marin.	194 96	"	9658	1269	"	"
5	Plâtre cuit. Sel marin.	97 96	"	10927	2538	1269	"
6	Rien.	"	Cette parcelle avait été choisie à dessein, parce qu'elle avait plus belle apparence que les parcelles voisines.	9658	"	"	"
7	Plâtre cru.	400	Un peu moins belle apparence que la parcelle précédente.	10434	2045	776	3032
8	Plâtre cru. Sel marin.	224 48	"	9306	917	— 352	"
9	Plâtre cru. Sel marin.	224 96	"	9271	883	— 387	"
10	Rien.	"	"	"	"	"	"

(*) J'entends par excédant moyen de récolte absolue, l'excès de récolte d'une parcelle comparée à la moyenne récolte des parcelles qui n'avaient rien reçu.

NUMÉRO d'ordre des parcelles.	SUBSTANCES EMPLOYÉES.	DOSE par hectare.	OBSERVATIONS faites au moment de l'épandage.	RÉCOLTE de fourrage sec par hectare	EXCÉDANT moyen de récolte absolue.	EXCÉDANT par comparaison transversale.	EXCÉDANT par comparaison longitudinale.
				kil	kil	kil	kil
11	Plâtre cru	112,0	〃	8248	— 141	846	〃
	Sel marin	96,0					
12	Sulfate d'ammoniaque..	21,4	Une partie de cette parcelle était bien faible.	8395	6	993	〃
13	Sulfate d'ammoniaque..	42,8	Même remarque.	8566	177	1164	〃
14	Sulfate d'ammoniaque..	64,2	〃	9870	1481	2468	〃
15	Sulfate d'ammoniaque.	85,7	〃	10222	1833	2820	1340
16	Sulfate d'ammoniaque..	107,1	L'emplacement d'une des meules de l'année précédente rendait défectueuse une partie de cette parcelle.	9553	1164	2150	〃
17	Rien	〃	〃	7402	〃	〃	〃
18	Sulfate de soude	250,0	〃	9553	1164	2151	〃
19	Rien	〃	〃	〃	〃	〃	〃
20	Sulfate de soude	200,0	Assez médiocre apparence.	8707	318	600	〃
21	Sulfate de soude	150,0	Assez médiocre apparence.	8671	282	564	〃
22	Sulfate de soude	100,0	Meilleure.	8354	— 35	247	〃
23	Sulfate de soude	50,0	Meilleure que 20 et 21, bien que le sainfoin fût bien clair à l'un des bouts.	8143	— 246	36	〃
24	Rien	〃	Beaucoup plus belle apparence que les parcelles précédentes.	8107	〃	〃	〃

Les matières qui ont servi pour ces expériences avaient été préalablement soumises à l'analyse, afin de mieux fixer la nature et les doses réelles des substances employées.

Voici la composition trouvée pour chacune d'elles :

I. *Plâtre cuit.*

	Pour 100.
Acide sulfurique	52,92
Chaux	37,04
Eau et trace de sable siliceux	10,04
	100,00

II. *Plâtre cru.*

	Pour 100.
Acide sulfurique	46,07
Chaux	32,25
Eau et trace de sable siliceux	21,68
	100,00

III. *Sulfate d'ammoniaque.*

	Pour 100.
Acide sulfurique	60,03
Ammoniaque	25,51
Eau	13,51
Impuretés diverses	0,95
	100,00

IV. *Sulfate de soude.*

	Pour 100.
Acide sulfurique	25,71
Soude	19,90
Eau et trace de matières étrangères	54,39
	100,00

Cette analyse avait en outre pour objet de faciliter la détermination des proportions relatives de ces divers sulfates qui correspondent à une même quantité d'acide sulfurique ou de soufre, afin d'obtenir quelques éléments propres à faciliter la discussion des opinions dans lesquelles on admet que c'est plus particulièrement par son soufre, ou

par son acide sulfurique, que le plâtre agit sur les légumineuses.

J'ai réuni, dans le tableau qui va suivre, les doses de ces divers sulfates qui renferment la même proportion de soufre ou d'acide sulfurique :

	kil	kil	kil	kil	kil
Sulfate de soude.....	50,0	100,0	150,0	200,0	250,0
Sulfate d'ammoniaque.	21,4	42,8	64,2	85,7	107,1
Plâtre cru............	"	"	"	112,0	"
Plâtre cuit...........	"	"	"	97,0	"

Dans mon précédent Mémoire, j'insistais sur la nécessité d'établir, de plusieurs manières, la comparaison des résultats de pareils essais, pour être plus sûrement à l'abri des chances d'erreur qui peuvent provenir des petites variations de nature ou de qualité du sol, et des différences presque inévitables qui résultent de la diversité des circonstances de culture antérieure, circonstances dont les résultats se font quelquefois sentir pendant plusieurs années.

Je rappellerai seulement que cette comparaison peut se faire :

1°. D'après le rendement absolu des parcelles ;

2°. D'après les rendements obtenus sur des parcelles contiguës se touchant par leur plus grand côté ;

3°. Enfin, d'après le rendement des parcelles situées bout à bout, sur le prolongement l'une de l'autre.

C'est surtout lorsque ces divers modes de comparaison donneront le même résultat ou des résultats très-peu différents, que ces derniers présenteront toutes les garanties possibles d'exactitude pour les conditions dans lesquelles ils auront été obtenus.

De quelque manière que nous comparions ici le rendement de nos parcelles, nous arrivons, comme dans les expériences dont le compte rendu fait l'objet du Mémoire précédent, à cette conclusion, que *le plâtre cru a produit,*

à dose égale, un effet supérieur à celui qu'on a obtenu sous l'influence du plâtre cuit.

En 1849, j'avais employé comparativement ces deux espèces de plâtre à la dose de 267 kilogrammes par hectare; nous avons porté la dose à 400 kilogrammes, dans les nouvelles expériences de 1850, dans des circonstances atmosphériques qui ont dû être différentes, sur une plante plus vieille d'une année; le résultat général est encore dans le même sens.

Comme rendement absolu, c'est encore le plâtre cru qui vient se placer en première ligne.

Lorsqu'au lieu d'employer le plâtre seul nous l'avons additionné de sel, nous avons cru remarquer que les mélanges de sel et de plâtre cru sont, au contraire, sensiblement moins avantageux que les mélanges à doses correspondantes de sel et de plâtre cuit. Nous n'aurions pas eu l'idée de mentionner cette remarque, si le même fait ne s'était pas déjà produit dans les expériences commencées en 1849 sur une autre partie de la même pièce de sainfoin.

De même que dans les essais qui faisaient l'objet du Mémoire précédent, le *sulfate de soude* a produit de très-bons résultats; l'effet a constamment augmenté à mesure que la dose de sulfate est devenue plus considérable, du moins depuis 50 jusqu'à 250 kilogrammes, ce qui me porte à croire qu'on n'avait pas encore dépassé la dose la plus avantageuse, scientifiquement parlant, c'est-à-dire abstraction faite du prix de revient.

Le *sulfate d'ammoniaque* nous a donné également d'excellents résultats, et, comme pour le sulfate de soude, les excédants de récolte croissaient en même temps que la dose de sulfate, du moins depuis $21^{kil},4$ jusqu'à 100 kilogrammes par hectare.

En comparant les résultats obtenus sous l'influence de ces deux sulfates, on voit que, *pour des doses correspon-*

dantes contenant des quantités égales de soufre ou d'acide sulfurique, le sulfate d'ammoniaque paraît avoir un avantage marqué sur le sulfate de soude.

Nous avons eu l'occasion de signaler le même fait sur le trèfle, dans une série d'expériences faites, en commun avec M. de Mecflet, à la ferme-école de Quesnay (Calvados).

La confirmation d'un pareil résultat semblerait devoir conduire à ces deux conséquences :

1°. *Que les bases de ces deux sulfates jouent ici un rôle actif;*

2°. *Que l'ammoniaque, dans nos expériences, a dû agir plus énergiquement qu'une quantité* ÉQUIVALENTE (1) *de soude.*

En comparant les effets produits par des quantités *correspondantes* de plâtre et de sulfate d'ammoniaque, on est porté à admettre de même que *l'ammoniaque a dû également exercer une action supérieure à celle d'une quantité équivalente de chaux, agissant dans le plâtre cru ou cuit sous l'influence du sel marin.*

Ces résultats provisoires, avant de pouvoir être admis définitivement, ont besoin d'être contrôlés et vérifiés un très-grand nombre de fois; mais il me semble que l'emploi simultané, dans des conditions identiques, de divers sels *dans le rapport de leurs équivalents respectifs*, offre un des moyens les plus sûrs d'étudier l'action comparative de leurs éléments de même ordre, dans des circonstances déterminées.

J'ignore si cette voie a déjà été suivie, mais elle me paraît propre à fournir, aux expérimentateurs qui voudront s'y engager, une ample moisson de résultats intéressants au triple point de vue chimique, botanique et agronomique.

---

(1) J'entends ici, par quantités *équivalentes* de ces deux bases, des quantités respectivement capables de neutraliser une même quantité du même acide. Dans ce sens, 212 $\frac{1}{2}$ parties d'ammoniaque, 387 parties de soude et 350 parties de chaux s'équivalent.

Il est utile, dans la discussion spéciale des résultats consignés dans ce Mémoire, de ne pas perdre de vue cette circonstance, que les parcelles de comparaison n° 6 et n° 24, au moment de l'épandage de nos substances, avaient beaucoup plus belle apparence que la plupart des parcelles auxquelles elles devaient être comparées; elles avaient été choisies à dessein, afin de rendre plus concluants nos résultats, dont les valeurs numériques se trouvent être ainsi au-dessous de la réalité, quant aux excédants de récolte obtenus.

NOTE

Relative à l'emploi du sulfate de fer pour la désinfection des engrais, et à la solubilité des phosphates de fer;

PAR M. J.-ISIDORE PIERRE,

Professeur à la Faculté des Sciences de Caen.

Mémoire présenté à l'Institut, le 9 avril 1852.

Il y a environ une quinzaine d'années qu'on a proposé et pratiqué avec succès l'emploi du sulfate de protoxyde de fer (couperose verte) pour la désinfection des engrais.

Cet emploi est fondé sur la propriété que possède le sulfate de protoxyde de fer de transformer instantanément l'ammoniaque, le carbonate et le sulfhydrate d'ammoniaque en sulfate de la même base; il résulte de cet emploi que les sels ammoniacaux volatils et désagréablement odorants se trouvent ainsi remplacés par un autre sel ammoniacal complétement inodore et non volatil, du moins à la température ordinaire.

L'agriculture et la salubrité trouvent également leur compte dans cette pratique, du moins en ce qui concerne les sels ammoniacaux des engrais; mais on a émis, dans ces derniers temps, des craintes relativement à l'action du sulfate de fer sur les phosphates contenus dans les engrais.

On lit, par exemple, dans les *Annales agronomiques* (tome II, page 392, numéro d'octobre 1851) une Note de M. Ch. Calloud qui déclare positivement que l'emploi du sulfate de fer a pour effet *d'annuler* les phosphates alcalins contenus dans les liquides des fosses et des fumiers, en les rendant, par suite de leur transformation en phosphates de fer, insolubles dans l'eau, dans les acides carbonique et acétique, que l'on s'accorde à regarder comme les principaux dissolvants des matières minérales assimilables par les végétaux.

M. Calloud ajoute, dans la Note que je viens de citer, qu'il a répété des expériences qui ne lui laissent aucun doute sur la vérité de cette assertion.

Au double point de vue agronomique et industriel, cette question est assez grave; car, s'il en était ainsi, l'emploi longtemps répété, sur le même sol, d'engrais désinfectés par le sulfate de fer, devrait avoir pour effet inévitable de rendre insolubles, et par suite inassimilables, la totalité des phosphates que le sol pourrait contenir, et alors il faudrait évidemment proscrire le sulfate de fer comme agent désinfectant.

Cependant, avant d'en venir à ces moyens extrêmes, il est bon d'attendre que des expériences pratiques, suffisamment nombreuses, aient justifié les craintes qu'ont pu faire naître chez les agriculteurs les assertions auxquelles je faisais tout à l'heure allusion.

En attendant les résultats de pareils essais, j'ai pensé que la chimie pourrait nous les faire pressentir, et je viens soumettre aujourd'hui à l'examen des agronomes le résumé de quelques expériences entreprises dans ce but.

Je n'ai pas besoin de rappeler qu'on a signalé plusieurs fois, dans les eaux que l'on rencontre à la surface du globe, la présence simultanée de l'acide phosphorique et de l'oxyde de fer, ce qui serait inexplicable, si les phosphates de fer

étaient aussi insolubles qu'on l'annonce dans la Note que je citais il n'y a qu'un instant.

Les liquides servant habituellement de véhicule aux principes solubles des engrais contiennent, entre autres choses :

de l'acide carbonique,
de l'acide acétique,
des acétates et des sulfures alcalins.

J'ai cherché à voir comment se comportent les phosphates de fer en présence de ces diverses substances.

J'ai d'abord expérimenté sur le phosphate de protoxyde de fer, qui doit se former le premier et le plus abondamment, du moins au commencement de la désinfection des engrais par le sulfate de fer ordinaire.

J'ai d'abord préparé deux dissolutions titrées, l'une de sulfate de protoxyde de fer exempte de sulfate de sesquioxyde, l'autre de phosphate de soude, en prenant pour dissolvant l'eau distillée.

La première contenait, par gramme, $0^{gr},00525$ de sulfate de protoxyde de fer cristallisé;

La seconde contenait, par gramme, $0^{gr},050$ de phosphate de soude cristallisé.

C'est à l'aide de ces deux liqueurs titrées qu'ont été faites les diverses expériences qui vont suivre :

Première expérience.

On a versé, successivement, dans un ballon de verre :

50 grammes de dissolution de sulfate de protoxyde de fer;

200 grammes d'eau tenant en dissolution environ une fois et demie son volume d'acide carbonique;

60 grammes de liqueur titrée de phosphate de soude.

Cette dernière liqueur était versée peu à peu dans le mé-

lange des deux autres à l'aide d'une burette, et l'on imprimait en même temps au mélange un mouvement giratoire modéré.

Le nuage qui se formait autour du phosphate disparaissait rapidement, et la liqueur devint à peu près aussi limpide que de l'eau; mais, par l'ébullition, après le dégagement de l'acide carbonique, il se forma un abondant précipité de phosphate de protoxyde de fer. Si l'on calcule la proportion de ce dernier qui a pu se former ici, l'on trouve qu'elle s'élève à $0^{gr},29297$, et que, par suite, il a dû s'en dissoudre 0,000945 du poids de la liqueur acidulée d'acide carbonique; presque 1 gramme par litre.

Deuxième expérience.

Liqueur titrée de sulfate de fer.......	75	grammes.
Eau gazeuse......................	415	»
Liqueur titrée de phosphate de soude..	50	»

Les $439^{millig},46$ de phosphate de protoxyde de fer qui auraient pu se former dans cette liqueur, se sont complétement redissous.

Cette expérience, confirmative de la première, indique une solubilité supérieure à 0,0008 pour le phosphate de protoxyde de fer, c'est-à-dire que la liqueur acidule a dissous, dans cette expérience encore, près de 1 gramme de phosphate.

J'ai voulu voir si l'addition d'un peu d'acide acétique augmenterait cette solubilité, et j'ai réduit successivement la proportion de cet acide en augmentant celle du sulfate de fer. Je me bornerai à rapporter quelques-uns des derniers résultats.

Troisième expérience.

Liqueur titrée de sulfate de fer........	100	grammes.
Acide acétique du commerce.........	5	»
Eau gazeuse......................	200	»
Liqueur titrée de phosphate de soude..	25	»

La liqueur, après une légère agitation, n'a pas présenté le moindre louche.

Phosphate de protoxyde de fer correspondant au sulfate, $0^{gr},57854$.

Solubilité correspondante, 0,00175, c'est-à-dire $1^{gr},75$ par litre.

Quatrième expérience.

On a réduit à moitié, à $2^{gr},5$, la dose d'acide acétique, en conservant les mêmes proportions des autres substances; le précipité paraissait persister un peu plus longtemps, mais la dissolution a encore été complète. Les $578^{millig},54$ de phosphate se sont dissous entièrement dans $327^{gr},5$ de liquide, soit $1^{gr},77$ par litre.

Cinquième expérience.

En réduisant à $1\frac{1}{2}$ gramme la dose d'acide acétique et conservant les mêmes proportions des autres substances, le précipité s'est encore complétement redissous; il se trouvait, dans la liqueur, les éléments du phosphate à raison de $1^{gr},77$ par litre.

Sixième expérience.

On a réduit à $0^{gr},75$ la proportion d'acide acétique ajoutée aux mêmes proportions des autres substances, et le précipité s'est encore redissous, mais avec plus de lenteur.

Je n'ai pas cru nécessaire de pousser plus loin l'expérience; mais cette solubilité du phosphate de protoxyde de fer, dans la proportion d'au moins $1^{gr},78$ par litre de liqueur contenant moins de $\frac{1}{600}$ de son poids d'acide acétique du commerce, et environ son volume d'acide carbonique, m'a paru mériter d'être opposée à l'opinion qui admet son insolubilité.

Au lieu d'acide acétique, j'ai encore employé une petite quantité de dissolution concentrée d'acétate *neutre* d'ammoniaque.

Septième expérience.

Liq. titrée de sulfate neutre de protoxyde de fer.	50	grammes.
Eau gazeuse.	200	»
Acétate neutre d'ammoniaque.	25	»
Liqueur titrée de phosphate de soude.	25	»

La liqueur, d'abord à peine louche, s'est ensuite troublée assez vite au contact de l'air, par une agitation vive.

Huitième expérience.

On a réduit à 40 grammes la proportion de sulfate, en conservant les mêmes proportions des autres substances; le mélange est resté à peu près limpide, mais l'addition d'une goutte ou deux d'ammoniaque y a déterminé la formation instantanée d'un abondant précipité.

Neuvième expérience.

En réduisant à 30 grammes la quantité de liqueur titrée de sulfate de fer sans rien changer aux proportions d'eau gazeuse, d'acétate et de phosphate de soude, on a obtenu une eau limpide, devenant ensuite peu à peu louche et dans laquelle l'addition de quelques gouttes de dissolution de chlore accélérait considérablement la formation du précipité.

Dans cette expérience, la proportion de phosphate de fer dissous et retenu dans la liqueur s'élevait à plus de 6 décigrammes par litre.

Après m'être assuré, par les expériences précédentes, que le phosphate de protoxyde de fer peut se dissoudre dans environ 1000 fois son poids d'eau saturé d'acide carbonique sous une pression peu différente de la pression ordinaire, dans environ 560 fois son poids de cette même eau additionnée de moins de $\frac{1}{500}$ d'acide acétique du commerce, et dans environ 1666 fois son poids de cette même eau additionnée de $\frac{1}{11}$ de son poids d'acétate neutre d'ammoniaque en solution concentrée, je me suis proposé de

voir si le phosphate de peroxyde de fer est réellement insoluble dans l'eau, et surtout dans l'eau acidulée d'acide carbonique.

Dixième expérience.

Phosphate de soude (liqueur titrée)...	10	grammes.
Eau saturée de chlore...............	50	»
Eau gazeuse......................	940	»

En versant peu à peu, dans le mélange de ces trois substances, 2gr,5 de liqueur titrée de sulfate de protoxyde de fer, puis bouchant et ficelant bien le ballon de verre qui contenait le mélange, on n'y a pas remarqué de louche bien apparent au bout de plusieurs heures, bien que la quantité de phosphate de peroxyde de fer s'élevât à plus de 4 centigrammes, et qu'une proportion moins considérable de phosphate pût constituer un dépôt assez abondant et assez volumineux.

L'eau acidulée d'acide carbonique a donc pu, dans cette expérience, dissoudre plus de $\frac{1}{25000}$ de son poids de ce phosphate.

Onzième expérience.

En doublant la dose de chlore et celle de liqueur titrée de sulfate de fer, on est arrivé au même résultat; par conséquent, nous pouvons donc conclure de là que le phosphate de peroxyde de fer peut se dissoudre dans environ 12 500 fois son poids d'eau gazeuse tenant son volume d'acide carbonique.

En admettant donc la formation du phosphate de protoxyde de fer; en admettant même celle du phosphate de peroxyde, il n'en résulterait pas nécessairement l'annulation des phosphates alcalins des engrais, leur transformation en une matière inerte et impropre à l'assimilation, puisque ces matières ne sont réellement pas insolubles dans les liquides au contact desquels se trouvent habituellement les spongioles des racines des végétaux.

Hâtons-nous d'ajouter que cette question des phosphates contenus dans les engrais, et celle des transformations dont ils sont susceptibles, doivent être envisagées sous un point de vue plus large.

Pour parler plus explicitement, voici la question qui peut être posée :

Admettons, pour un moment, la transformation complète en phosphate de peroxyde de fer de la totalité des phosphates contenus dans les engrais; ce dernier pourra-t-il résister à l'action si énergiquement réductive des matières organiques des engrais en voie de décomposition ?

On sait, depuis longtemps, qu'en présence des matières organiques en voie de décomposition, les sulfates sont assez promptement ramenés à l'état de sulfures; l'odeur d'œufs gâtés qu'exhalent ordinairement les fumiers, les fumiers plâtrés encore plus que les autres, n'a pas d'autre origine.

Le phosphate de peroxyde de fer, outre l'action réductive des matières organiques, va donc encore se trouver soumis à celle des sulfures alcalins ou alcalino-terreux solubles que l'on rencontre dans tous les engrais humides.

Mais lorsqu'on broie ensemble, en présence de l'eau, du phosphate de peroxyde de fer non calciné et du sulfhydrate d'ammoniaque ou tout autre sulfure alcalin, le mélange prend instantanément une couleur noire qui ne laisse aucun doute sur la nature et l'énergie de l'action du sulfure alcalin sur le phosphate. Celui-ci passe à l'état de sulfure de fer, et l'acide phosphorique est transformé en phosphate alcalin soluble.

Ainsi, le phosphate de peroxyde de fer, mis en digestion avec du sulfhydrate d'ammoniaque, donne du phosphate d'ammoniaque et du sulfure de fer. Si le phosphate est très-divisé et le sulfhydrate en quantité suffisante, cette double transformation s'effectue très-rapidement.

Lorsqu'au lieu d'opérer ainsi l'on fait arriver par parties du sulfhydrate d'ammoniaque et de l'acide acétique dans

de l'eau qui tient en suspension du phosphate de peroxyde de fer très-divisé, le phosphate est en partie ramené au minimum d'oxydation et entre alors en dissolution dans la liqueur acidulée par l'acide acétique; il se produit presque toujours en même temps une quantité notable de phosphate d'ammoniaque que l'on retrouve dans la liqueur.

Enfin, lorsqu'on fait passer un courant d'acide sulfhydrique dans une eau acidulée par l'acide acétique et tenant en suspension du phosphate de peroxyde de fer très-divisé, celui-ci est ramené à l'état de phosphate de protoxyde qui se dissout dans la liqueur surnageante.

En résumé : 1°. L'eau gazeuse chargée d'acide carbonique peut tenir en dissolution près de 1 millième de son poids de phosphate de protoxyde de fer.

2°. L'addition de moins de $\frac{1}{500}$ d'acide acétique du commerce rend le phosphate de protoxyde de fer soluble dans environ 560 fois son poids d'eau gazeuse.

3°. La présence de l'acétate neutre d'ammoniaque au lieu d'acide acétique a eu pour effet de diminuer notablement la solubilité du phosphate dans l'eau gazeuse, puisqu'au lieu de 1 millième cette eau additionnée de 9 pour 100 d'une dissolution concentrée d'acétate neutre d'ammoniaque, n'en dissout plus qu'environ $\frac{1}{1666}$ de son poids.

4°. Le phosphate de peroxyde de fer lui-même peut être tenu en dissolution dans 12500 fois son poids d'eau gazeuse chargée d'environ son volume d'acide carbonique.

En admettant donc la possibilité de la transformation complète de la totalité des phosphates des engrais en phosphate de peroxyde de fer, sous l'influence du sulfate employé pour les désinfecter, cette transformation ne serait pas un obstacle à l'assimilation de l'acide phosphorique au profit des récoltes; en effet, l'eau qui, traversant la couche arable du sol, pénètre jusqu'aux spongioles des racines, est toujours plus ou moins chargée d'acide carbonique provenant de la décomposition des matières organiques enfouies

dans le sol. Si cette eau contenait son volume d'acide carbonique, et si la couche d'eau qui pénètre dans le sol représentait une nappe de 50 centimètres d'épaisseur, elle pourrait charrier ainsi 400 kilogrammes de phosphate de peroxyde de fer à portée des racines, dans chaque hectare de terre; elle en charrierait encore 100 kilogrammes si, par suite d'une diminution dans la proportion d'acide carbonique dissous, ou pour toute autre cause, la solubilité du phosphate se trouvait réduite à $\frac{1}{50000}$ du poids de l'eau dissolvante.

Cette quantité de phosphate contient plus d'acide phosphorique qu'on n'en trouve dans les récoltes les plus riches en phosphates.

Il est extrêmement probable que ce moyen de dissolution n'est pas le seul, n'est peut-être pas le principal moyen que la nature emploie pour amener à l'état soluble les phosphates de fer qui se trouvent dans le sol. Ces phosphates, au contact des sulfures solubles contenus dans les engrais, peuvent être transformés, par double décomposition, en phosphates alcalins très-solubles.

Enfin, comme dernière conclusion de cette Note, je crois pouvoir dire qu'on peut continuer de se servir en toute sécurité du sulfate de fer pour la désinfection des engrais, et que le seul danger qui puisse résulter de son usage, en pareille circonstance, ne saurait venir que d'une dose extraordinairement exagérée qu'on n'emploie jamais. Et encore, l'inconvénient résultant de l'emploi du sulfate de fer à une dose exorbitante tiendrait à d'autres causes que celles qui ont servi de point de départ aux expériences rapportées dans cette Note.

MÉMOIRE SUR PLUSIEURS SULFITES NOUVEAUX A BASES D'OXYDES MERCURIQUE ET CUIVREUX;

PAR M. LÉON PÉAN DE SAINT-GILLES

PREMIÈRE PARTIE.

Sulfites mercuriques.

L'étude des sulfites de mercure paraît, jusqu'à présent, avoir peu fixé l'attention des chimistes. Le seul travail qui, à ma connaissance, ait signalé l'existence d'une combinaison de cette nature, est une Note très-courte publiée par M. Rammelsberg, dans la *Revue scientifique* du Dr Quesneville, année 1846, tome XXV, page 268. L'auteur de cette Note, à la suite d'une série de travaux analytiques ayant pour but de fixer la composition de plusieurs sulfites métalliques, annonce avoir préparé un sulfite mercureux en arrêtant l'action de l'acide sulfureux sur l'oxyde mercurique, avant la complète transformation du sel en sulfate mercureux et en mercure métallique. Avant d'avoir eu connaissance de ce travail, j'avais déjà effectué l'expérience qu'il indique, et les faits que j'avais constatés ne s'accordant pas sur un point essentiel avec les assertions de M. Rammelsberg, je dus tenter de nouveaux essais, qui confirmèrent l'exactitude de mes premiers résultats. Je crois d'ailleurs devoir reproduire ici, à peu près en entier, le texte de cette Note :

« En faisant passer un courant d'acide sulfureux sur de
» l'oxyde mercurique pur, en suspension dans l'eau, jus-
» qu'à ce que la couleur jaune de l'oxyde se soit transfor-
» mée en blanc, on trouve que l'eau mère contient du sul-
» fate mercureux, tandis que le sel blanc est du sulfite
» mercureux ayant pour formule

$$2(Hg^2O), 3(SO^2),$$

» ou bien

$$3(Hg^2O), 4(SO_2).$$

» Ce sel devient facilement gris-brunâtre par la dessic-
» cation, perd de l'acide sulfureux, et se réduit en sulfate
» en même temps que du mercure métallique est éliminé.
» Chauffé dans un tube, il devient blanc, fond en un liquide
» rouge-brun, dégage beaucoup d'acide sulfureux, et donne
» un sublimé formé de mercure et de sulfate mercureux.
» Bouilli avec de l'eau, le sel se décompose, l'eau mère
» renferme de l'acide sulfurique et il se dépose du mercure.
» Un excès d'acide sulfureux transforme l'oxyde mercu-
» rique en sulfate mercureux, ainsi que Vogel l'avait déjà
» indiqué. »

Voici maintenant l'exposé des résultats que j'ai obtenus :

Lorsqu'on suspend l'action de l'acide sulfureux au moment où l'oxyde mercurique blanchit, et qu'on filtre immédiatement la liqueur (si l'on emploie une solution aqueuse d'acide sulfureux, l'oxyde peut même se dissoudre complétement, et, dans ce cas, il est inutile de filtrer), cette liqueur ne forme aucun précipité dans l'acide chlorhydrique froid, et ne contient aucune trace d'acide sulfurique. En évaporant la solution chlorhydrique, afin d'en dégager tout l'acide sulfureux, on y détermine avec la potasse un précipité volumineux d'oxyde mercurique, ne présentant pas de traces de réduction. Pour bien manifester ce dernier caractère, il importe de soumettre la liqueur à une ébullition un peu prolongée, car l'acide sulfureux, qui ne se dégage qu'assez lentement, empêche la formation du précipité en donnant lieu à la production d'un sulfite double non précipitable par les alcalis.

Je pense que ces faits établissent déjà d'une manière certaine l'existence d'un sulfite *mercurique* et non pas *mercureux*, dans la solution sulfureuse de l'oxyde mercurique. Il ne me reste donc qu'à examiner le sel blanc qui, selon M. Rammelsberg, se dépose de cette liqueur.

En effet, lorsqu'on abandonne quelques instants au repos la solution filtrée de sulfite mercurique, elle se trouble et laisse déposer un précipité blanc sur lequel j'ai constaté les réactions suivantes :

1°. Chauffé avec l'acide sulfurique, il répand une odeur prononcée d'acide sulfureux;

2°. Traité par la potasse caustique, il se transforme en une poudre brun-noir, ayant l'aspect de l'oxyde mercureux;

3°. Traité par l'acide chlorhydrique *froid*, il donne lieu à un résidu de chlorure mercureux, mais l'eau mère filtrée précipite par le chlorure de barium, et, après une évaporation suffisante pour dégager l'excès d'acide sulfureux, donne, avec la potasse caustique, un précipité jaune d'oxyde mercurique;

4°. Enfin, si l'on arrose le sel en question avec une solution d'iodure de potassium, on obtient un résidu vert-jaunâtre, dans lequel on distingue très-aisément des points colorés en rouge écarlate par l'iodure mercurique.

Les deux premières réactions ont suffi peut-être à M. Rammelsberg pour assigner à ce sel la dénomination de *sulfite mercureux;* mais les deux dernières ne m'ayant d'autre part laissé aucun doute sur l'existence de l'acide sulfurique et de l'oxyde mercurique en forte proportion dans la substance, et la présence du sulfate mercurique étant, je crois, inadmissible, je dus naturellement conclure de cet ensemble de faits, que le dépôt blanc dont je m'occupe consiste en un mélange de sulfate mercureux et de sulfite mercurique. Cette conclusion doit d'ailleurs trouver en quelque sorte sa confirmation dans l'expérience que j'ai rapportée en premier lieu, comme dans une réaction importante que j'ai vérifiée par de nombreux essais, à savoir, que les sulfites solubles décomposent tous les sels mercureux, soit qu'ils les réduisent, soit qu'ils les dédoublent en sel mercurique et en mercure métallique, à la manière des cyanures alcalins.

Cette considération ne suffit-elle pas, en effet, pour rendre bien peu probable l'existence d'un sulfite mercureux?

Quant aux diverses transformations que, d'après M. Rammelsberg, le sel blanc subit sous l'influence de la chaleur et de l'eau bouillante, j'ai pu constater leur parfaite exactitude, et j'ajouterai seulement que, sous l'action d'un excès d'acide sulfureux, l'oxyde mercurique, après avoir donné naissance à du sulfate mercureux, éprouve encore une réduction plus complète, et laisse en dernier lieu un résidu de mercure métallique.

Le procédé que je viens de décrire ne fournissant jamais que du sulfite mercurique mélangé d'une forte proportion de sulfate mercureux, j'ai cherché un moyen de préparer ce sulfite en évitant, autant que possible, les chances de réduction. Dans ce but, j'ai examiné les réactions que présentent les sulfites alcalins au contact des différents sels mercuriques, et je suis ainsi parvenu aux conclusions suivantes :

1°. Les sulfites alcalins en dissolution concentrée, et principalement les sulfites de soude et d'ammoniaque, beaucoup plus solubles que le sulfite de potasse, réduisent plus ou moins complétement les oxysels mercuriques à l'état de sous-sels mercureux, puis de mercure métallique, ou, plus rarement, à l'état de sulfure. La liqueur devient acide et renferme de l'acide sulfureux libre.

2°. Cette réduction est évitée, ou tout au moins retardée, lorsque le sulfite est en dissolution très-étendue, et que l'oxysel mercurique est neutre ou basique, en solution concentrée ou à l'état solide. Dans ce cas, l'ébullition détermine toujours la réduction à l'état métallique, avec dégagement d'acide sulfureux, quelle que soit la dilution des liqueurs.

3°. Les sulfites alcalins, en solution concentrée ou étendue, ne réduisent jamais à froid les sels haloïdes mercuriques; leur réaction, dans cette circonstance, donne presque toujours naissance à des sels doubles d'une stabilité et

d'une netteté remarquables. L'ébullition elle-même n'opère la réduction de ces sels que dans certaines conditions, et cette réduction ne ramène jamais le mercure à l'état métallique, mais seulement à celui de sel haloïde mercureux.

Il me reste à confirmer par des exemples et des applications les réactions que je viens d'indiquer :

Sulfite mercurique neutre et basique.
HgO, SO^2 *et* $(HgO)^2, SO^2$.

Les réactions des sulfites alcalins sur les sels haloïdes mercuriques ne produisant que des sels doubles, j'ai dû chercher à produire le sulfite simple mercurique en mélangeant un oxysel mercurique, neutre ou basique, avec la dissolution étendue d'un sulfite alcalin. J'y suis en effet parvenu, en employant le nitrate mercurique sirupeux ne contenant pas un excès d'acide.

On sait qu'il existe deux nitrates mercuriques solubles, l'un neutre et incristallisable, HgO, AzO^5, l'autre basique, $(HgO)^2, AzO^5$. Or, la liqueur qu'on obtient en dissolvant le mercure dans une quantité d'acide nitrique, suffisante pour suroxyder aussi exactement que possible la totalité du métal, consiste en un mélange à proportions variables de ces deux nitrates. Lors donc qu'on verse dans cette liqueur un sulfite alcalin en dissolution assez étendue pour que la tendance réductrice de l'acide sulfureux ne l'emporte pas sur son affinité pour l'oxyde mercurique, il se produit un double échange, et l'on obtient immédiatement un précipité blanc, lourd et caséeux de sulfite mercurique, dans lequel la proportion de la base varie entre les rapports HgO, SO^2 et $(HgO)^2, SO^2$, suivant la composition du nitrate mercurique employé.

Les caractères de ce nouveau sel sont les suivants :

Il se dissout entièrement dans l'acide chlorhydrique froid.

Arrosé avec la potasse, il donne un résidu jaune pur d'oxyde mercurique.

L'iodure de potassium le colore en rouge écarlate très-franc.

Les cyanures alcalins le dissolvent sans laisser aucune trace de mercure métallique quand il a été préparé avec un soin suffisant.

Les sulfites alcalins en dissolvent la plus grande partie, mais déterminent en même temps un commencement de réduction manifesté par un dépôt brunâtre.

La solution chlorhydrique ne précipite pas par le nitrate de baryte, et une ébullition un peu soutenue en dégage tout l'acide sulfureux.

Chauffé sur une lame de platine, il se volatilise entièrement sans laisser une trace de résidu.

Ce sel est d'ailleurs assez instable. L'ébullition dans l'eau le transforme en sulfate mercureux mélangé de mercure métallique, lorsque la composition du sel se rapproche de HgO, SO^2. Lorsque, au contraire, la proportion de la base est plus forte, et tend vers le rapport $(HgO)^2, SO^2$, l'ébullition transforme le sulfite mercurique en sulfate mercureux blanc, presque sans mélange de métal. En effet, si l'on compare les formules du sulfite mercurique basique $(HgO)^2, SO^2$ et du sulfate mercureux Hg^2O, SO^3, on voit qu'ils renferment les mêmes éléments simples dans des rapports identiques, et qu'on peut établir entre eux l'égalité

$$(HgO)^2, SO^2 = Hg^2O, SO^3.$$

L'ébullition n'amène donc qu'un simple mouvement moléculaire dans la substance, et ne détermine la séparation d'aucun de ses éléments, tout en modifiant profondément sa nature et ses propriétés.

A l'état sec, une température bien moins élevée encore suffit pour occasionner le même phénomène. Le simple frottement d'une lame métallique a quelquefois déterminé

la réaction, qui s'opère brusquement, avec dégagement de chaleur, projection de la substance, et un léger bruit comparable à celui que produit le chlorate de potasse sur des charbons ardents.

Je vais indiquer maintenant les procédés analytiques que j'ai mis en usage pour déterminer la composition du sulfite mercurique et des différents sels doubles que j'ai examinés.

Pour doser l'acide sulfureux, j'ai appliqué le procédé employé avec un succès incontestable par MM. Fordos et Gélis, dans leur intéressant travail sur les acides de la série thionique. Ce procédé consiste à mettre le sel à analyser en contact avec une dissolution d'hypochlorite de soude, qu'on obtient en précipitant une dissolution d'hypochlorite de chaux (chlorure de chaux du commerce), d'abord par une petite quantité de chlorure de barium pour détruire les sulfates, puis par un excès de carbonate de soude. L'acide sulfureux se transforme ainsi complétement en acide sulfurique, qu'on dose à l'état de sulfate de baryte.

L'examen de plusieurs procédés de dosage pour le mercure m'a montré que le plus sûr et en même temps le plus simple est celui qui consiste à le recueillir à l'état de sulfure mercurique. Une analyse préliminaire, que j'avais effectuée sur le chlorure mercurique pur, afin d'apprécier l'exactitude de la méthode, m'ayant donné pour résultat 73,95 pour 100 de mercure, au lieu du nombre théorique 73,83, j'ai adopté ce procédé pour toutes mes analyses, dont les résultats m'ont constamment fourni une approximation très-suffisante. Il importe seulement de dégager tout l'acide sulfureux en faisant bouillir la liqueur avec un excès d'acide chlorhydrique, ou de le suroxyder au moyen de l'hypochlorite de soude, qu'on sursature ensuite par l'acide chlorhydrique bouillant. Il est également nécessaire, pour précipiter tout le mercure, de faire passer le courant de gaz sulfhydrique pendant trois quarts d'heure environ dans la liqueur chaude; le sulfure recueilli doit être ensuite séché

dans l'étuve pendant trois ou quatre heures, à la température de 120 ou 130 degrés, car il retient avec assez de force les dernières traces d'eau interposée.

Analyse du sulfite simple.

La difficulté d'obtenir à un état de pureté absolue l'un des deux nitrates HgO, AzO^5 ou $(HgO)^2, AzO^5$ en dissolution concentrée, jointe à l'instabilité des sulfites simples mercuriques, ne m'a pas permis d'isoler complétement l'un des deux sels HgO, SO^2 ou $(HgO)^2, SO^2$. Mais les résultats fournis par les diverses tentatives que j'ai effectuées dans ce but ne laisseront, je pense, aucun doute sur la composition de ces sulfites.

Lorsqu'on cherche à se rapprocher de la composition du nitrate neutre HgO, AzO^5, en neutralisant par un acide, autant qu'il est possible, la dissolution du nitrate basique, le sel qu'on obtient en précipitant cette liqueur par le sulfite de soude se rapproche en effet aussi, par sa composition, du sulfite neutre HgO, SO^2; mais il paraît d'autant plus instable, qu'il est plus près de correspondre à cette formule. Je n'ai pu jusqu'à présent l'obtenir, sans produire en même temps une proportion notable de sulfate mercureux. Souvent même l'action de l'eau pure, pendant le lavage par décantation auquel je le soumettais, a suffi pour le transformer subitement en un dépôt grisâtre, qui est un mélange de mercure et de sulfate mercureux.

Lorsque, au contraire, je me suis efforcé d'atteindre la composition du sulfite basique $HgO, SO^2 + HgO$ ou $(HgO)^2, SO^2$, j'ai obtenu presque toujours un sel facile à laver, et ne contenant ordinairement ni acide sulfurique ni oxyde mercureux. Je suis ainsi parvenu à augmenter la proportion de la base dans le sulfite, d'abord en faisant digérer la solution du nitrate avec un excès d'oxyde mercurique (analyses 5 et 6), puis en faisant cristalliser le nitrate basique $HgO, AzO^5 + HgO$, et en versant le sulfite alcalin

sur les cristaux ou sur leur solution aqueuse (analyses 7 et 8).

Voici les résultats des huit analyses que j'ai effectuées.

	RÉSULTATS OBTENUS.		RÉSULTATS THÉORIQUES.		
Anal.	Oxyde mercurique.	Acide sulfureux.	Oxyde mercurique.	Acide sulfureux.	
1	79,83	19,45	77,14	22,86	p. HgO, SO^2.
2	80,60				
3	82,66				
4	83,35	16,47	87,10	12,90	p. $(HgO)^2, SO^2$.
5	84,02	15,18			
6	84,30	16,03			
7	85,56				
8	86,22	13,60			

Les sels employés dans les analyses 3 et 4 ont été préparés avec des solutions telles qu'on les obtient ordinairement en dissolvant le mercure dans l'acide nitrique concentré. Les deux premières analyses donnent la composition de sulfites obtenus avec la même liqueur additionnée d'un peu d'acide.

Je crois devoir faire observer, à la suite de ces analyses, que les compositions $(Hg^2O)^2, (SO^2)^3$ ou $(Hg^2O)^3, (SO^2)^4$, attribuées par M. Rammelsberg au sel blanc qu'il a examiné, correspondent à des proportions d'oxyde mercurique et d'acide sulfureux comprises entre les résultats de mes expériences ; en effet, on trouve, pour la première formule, 81,25 d'oxyde mercurique, et pour la seconde, 82,96. Ce rapprochement s'explique aisément, si l'on se rappelle que le sulfite mercurique basique et le sulfate mercureux présentent une composition identique.

Mes tentatives pour obtenir le sulfite mercurique simple avec des oxysels mercuriques, autres que le nitrate, ont été jusqu'à présent infructueuses. L'acétate ne donne lieu à aucun dépôt de sulfite, et se réduit en partie ; le phosphate et l'oxalate se dissolvent complétement dans les sul-

fites alcalins, et donnent naissance à des sulfites doubles qui se détruisent complétement par l'ébullition.

Sulfites mercuriques doubles.

Les sulfites alcalins, au contact des sels haloïdes mercuriques, ne donnent jamais lieu, ainsi que je l'ai déjà fait remarquer, à une réduction complète, ni à la production du sulfite mercurique simple. Selon la nature de l'alcali, du sulfite et celle du corps halogène combiné au mercure, on peut obtenir deux espèces distinctes de sels doubles, ou bien un sulfite double qui se forme en même temps qu'un sel haloïde double, ou bien une combinaison du sulfite alcalin avec le sel mercurique employé. Ces deux réactions s'expliquent aisément par la tendance bien connue des chlorure, iodure et cyanure mercuriques à se combiner non-seulement avec des sels de même espèce, mais aussi avec un grand nombre d'oxysels. Cette tendance, qui n'est pas commune aux oxysels mercuriques, servira peut-être à rendre compte, jusqu'à un certain point, des transformations toutes particulières que les sulfites alcalins font subir aux sels haloïdes mercuriques.

Avant d'examiner en particulier chacun de ces divers sels doubles, je pense qu'il est à propos d'indiquer les propriétés qui leur sont communes. Toutefois, un certain nombre de ces propriétés n'étant point partagé par les sels doubles dans la composition desquels entre un corps halogène, les considérations qui vont suivre s'appliqueront principalement aux deux plus importants des sels en question, le sulfite mercurico-sodique $HgO, SO^2; NaO, SO^2, HO$, et le sulfite mercurico-potassique $HgO, SO^2; KO, SO^2, HO$.

Comme exemples de la tendance que les sulfites doubles ont à se former, je citerai d'abord deux réactions remarquables qui donnent lieu à la production de ces sels :

1°. Lorsqu'on met de l'oxyde mercurique en contact avec la dissolution d'un sulfite alcalin, l'oxyde se dissout en

éliminant la moitié de la base alcaline, et en produisant un sel double identique avec celui qu'on obtient par double échange, en employant le chlorure mercurique. On vérifie aisément cette réaction, en constatant l'alcalinité prononcée et la saveur caustique que prend la liqueur, ou bien en y versant un sel d'ammoniaque qui détermine immédiatement un dégagement de gaz ammoniac.

2°. On trouve un exemple tout aussi frappant de la même tendance, dans la réaction des sulfites alcalins sur le chlorure mercureux. En effet, le chlorure mercureux est instantanément dédoublé, par les sulfites, en mercure métallique et en sel mercurico-alcalin, exactement comme sous l'influence des cyanures. L'acide sulfureux n'agit là nullement en vertu de son pouvoir réducteur, et l'on s'assure aisément de ce fait en constatant que la liqueur ne contient pas d'acide sulfurique après la réaction.

Dans des circonstances semblables, les oxysels mercureux sont réduits avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de sulfure noir.

Les sulfites doubles mercuriques sont tous solubles dans l'eau; leur solution se comporte de la manière suivante avec les différents réactifs :

La *potasse* caustique, les *phosphates*, *carbonates*, *oxalates*, *tartrates*, *cyanoferrures* et *cyanoferrides* alcalins n'y forment pas de précipité.

L'*acide sulfhydrique* et les *sulfures* alcalins y déterminent un précipité jaune-orangé, qui noircit par l'addition d'une plus grande quantité de réactif.

L'*acide chlorhydrique* en dégage tout l'acide sulfureux par une ébullition prolongée, sans qu'il se produise de réduction.

Chauffés dans un tube, les sels doubles dégagent tous de l'eau de cristallisation.

L'action de l'eau bouillante sur les sulfites doubles est très-intéressante; dissous dans l'eau pure, ils se réduisent

brusquement en dégageant de l'acide sulfureux, lorsqu'on porte la liqueur à l'ébullition. Il se dépose en même temps un précipité blanc-grisâtre qui noircit rapidement et laisse un résidu de mercure en gouttelettes. Le précipité blanc est du sulfate mercureux qui se trouve à son tour réduit par l'acide sulfureux non suroxydé; ces deux réactions consécutives peuvent s'exprimer ainsi :

$$2\,(HgO,\ SO^2,\ KO,\ SO^2) = Hg^2O,\ SO^3 + KO,\ SO^2$$
$$+\ KO,\ 2\,SO^2 = 2\,Hg + 2\,(KO,\ SO^3) + 2\,SO^2.$$

En présence des chlorures, les phénomènes sont tout différents. En effet, lorsqu'on ajoute à la dissolution d'un sulfite double mercurique un chlorure soluble quelconque, non susceptible toutefois d'être réduit par l'acide sulfureux ou par les sulfites, le sel double ne se décompose plus par l'ébullition, et j'ai pu évaporer la liqueur de moitié, sans qu'elle se troublât ou qu'elle devînt seulement acide au papier de tournesol. Au premier abord, on serait tenté de croire que cette influence est due à la formation d'un chlorure double; mais si l'on remarque qu'après l'évaporation de la liqueur, il se dépose, par le refroidissement, des cristaux de sulfite double, ne contenant pas de chlorure, on abandonnera, je pense, cette supposition, et l'on conviendra que, dans cette circonstance, le chlorure agit par sa seule présence.

Au contact du chlorure mercurique, la réaction est encore modifiée. Afin de mieux faire ressortir ce nouvel ordre de phénomènes, je considérerai le mélange en proportions différentes, de chlorure mercurique et de sulfite de soude, qui, à froid, produit constamment un sel double cristallisé. Si l'on mélange les deux sels dans la proportion de 2 équivalents de sulfite alcalin pour 1 de chlorure mercurique, on retombe dans la réaction qui vient d'être indiquée, et l'ébullition n'altère en rien l'état de la liqueur.

En effet,

$$HgCl + 2(KO, SO^2) + HO = HgO, SO^2, KO, SO^2, HO + KCl.$$

Mais si l'on vient à mélanger les deux sels dans une proportion inverse, ou, ce qui revient au même, si l'on ajoute du chlorure mercurique à la liqueur précédente, celui-ci se trouve dès lors en excès, et l'ébullition détermine immédiatement un abondant précipité blanc cristallin de chlorure mercureux qui se dépose en paillettes brillantes et nacrées, lorsqu'on élève peu à peu au bain-marie la température du mélange. En effet,

$$2(HgCl) + KO, SO^2 + HO = Hg^2Cl + KOSO^3 + HCl.$$

Ainsi, bien que le sulfite de soude opère dans le second cas la réduction du chlorure mercurique, et qu'il soit employé en plus forte proportion dans la première réaction que dans la seconde, son affinité pour le sulfite mercurique est si grande en présence des chlorures, qu'elle suspend totalement la puissante action réductrice de l'acide sulfureux, toutes les fois que le sel alcalin se trouve en quantité suffisante pour produire le sulfite double.

La réaction des sulfites alcalins sur l'iodure mercurique est analogue à celle qu'on obtient avec le chlorure. L'iodure mercurique se dissout facilement dans les sulfites alcalins, et ce mélange donne lieu à la production de sels doubles présentant une grande ressemblance d'aspect et de propriétés avec ceux dont je viens de m'occuper. Si l'on ajoute un excès suffisant de sulfite alcalin, l'ébullition ne détermine aucune réduction dans la liqueur; mais si l'on ne traite l'iodure que par la quantité de sulfite alcalin nécessaire pour le dissoudre, en faisant bouillir la liqueur, une partie du sel se réduit, et l'on obtient une petite quantité d'un précipité noir consistant en iodure mercureux basique.

Les sulfites de soude et de potasse ne paraissent pas exer-

cer d'action sur le cyanure de mercure, même à la température de l'ébullition, quelles que soient d'ailleurs les proportions réciproques des deux sels. Il ne se forme pas non plus de sel double, et, en évaporant le mélange, j'ai obtenu des cristaux de sulfite alcalin ne renfermant ni mercure ni cyanogène. Le sulfite d'ammoniaque détermine la production d'un cyanure mercurico-ammonique, qui cristallise, par l'évaporation de la liqueur, en aiguilles incolores, longues et cassantes. Il se forme en même temps un autre sel double aussi très-soluble, renfermant de l'acide sulfureux, et qui cristallise mélangé au cyanure double ou à l'excès de sulfite d'ammoniaque employé; cette circonstance m'a empêché de l'isoler assez complétement pour l'analyser.

Analyses des sels doubles.

Voici quels sont les résultats qui m'ont été fournis par l'analyse des sels doubles que produisent les sulfites alcalins au contact du chlorure mercurique.

Sulfite mercurico-potassique. $HgO, SO^2; KO, SO^2, HO$.

Le sulfite de potasse ne paraît se combiner qu'en une seule proportion avec le sulfite mercurique. Lorsqu'on mélange le sulfite de potasse et le chlorure mercurique en dissolutions saturées, la liqueur dépose bientôt une masse considérable de petites aiguilles blanches groupées en faisceaux. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, et sa dissolution est neutre au papier de tournesol. Je l'ai analysé en le calcinant d'abord au creuset de platine et en pesant le résidu de sulfate de potasse. Cette méthode donne ordinairement des nombres un peu trop forts, parce que le résidu retient une trace de mercure. J'ai ensuite dosé le mercure à l'état de sulfure, et l'acide sulfureux à celui de sulfate de baryte.

Analyse.

	Résultats obtenus	Résultats théoriques.
Poids du résidu calciné....	38,50	38,20
Oxyde mercurique........	46,81	47,33
Acide sulfureux..	28,97	29,07

Sur 100 parties de sel.

Sulfites mercurico-sodiques.

Le sulfite de soude se combine avec le sulfite mercurique en deux proportions différentes, et produit les sulfites doubles suivants :

Sulfite A. $HgO, SO^2; NaO, SO^2, HO$.

Le mélange de chlorure mercurique et de sulfite de soude n'abandonne pas de cristaux, parce que les sels doubles qui se forment sont plus solubles que le sel double de potasse. En versant le chlorure mercurique dans un excès de sulfite, et en évaporant la liqueur, on obtient des petits cristaux en tables rhomboédriques bien définies, qui correspondent, par leur composition, au sulfite mercurico-potassique. Leur solution est également sans action sur le papier de tournesol, et l'iodure de potassium ne la précipite pas.

Analyse.

	Résultats obtenus.	Résultats théoriques.
Poids du résidu calciné....	38,21	37,72
Oxyde mercurique........	50,94	50,62
Acide sulfureux..........	30,19	30,19

Sur 100 parties de sel.

Sulfite B. $(HgO, SO^2)^2; NaO, SO^2, HO$.

Si l'on emploie des dissolutions saturées à chaud de sulfite de soude et de chlorure mercurique en excès, il se produit un commencement de réduction, et la liqueur devient trouble par le dépôt d'une certaine quantité de chlorure mercureux. Mais, en filtrant cette liqueur encore chaude,

on obtient, par le refroidissement, une masse compacte d'aiguilles mal définies, qui constituent un second sulfite double renfermant une fois plus de sulfite mercurique que le précédent. Ce sel est beaucoup plus soluble que le sulfite A, surtout à chaud, et sa solution présente une réaction fortement alcaline au papier de tournesol. L'iodure de potassium y forme un précipité rouge écarlate d'iodure mercurique, représentant la moitié du mercure du sulfite double; la potasse caustique n'agit pas à froid sur ce sel, non plus que sur les autres sulfites doubles; mais si, après avoir employé ce réactif, on chauffe la liqueur, il se dépose un volumineux précipité jaune qui correspond au quart du mercure combiné.

Analyse.

	Résultats obtenus.	Résultats théoriques.
Poids du résidu calciné ...	20,95	20,16
Oxyde mercurique........	65,49	65,95

Sur 100 parties de sel.

Sulfite ammonique avec chlorure mercurique.

$2(AzH^3HO, SO^2), (HgCl)$.

Dans des circonstances semblables à celles qui donnent naissance aux sulfites doubles de soude et de potasse, le sulfite d'ammoniaque se combine directement au chlorure mercurique. Ce composé cristallise en paillettes nacrées, du mélange des deux sels, et la manière de l'obtenir en plus grande quantité consiste à verser le chlorure mercurique saturé à chaud dans le sulfite d'ammoniaque froid. Le sel double, porté à l'ébullition dans l'eau pure, se réduit avec dégagement d'acide sulfureux et dépôt de calomel.

Analyse.

	Résultats obtenus.	Résultats théoriques
Mercure.........	57,47	57,43
Chlore...........	19,95	20,35
Acide sulfureux...	12,09	12,26

Sur 100 parties de sel.

Je ne saurais terminer sans témoigner toute ma reconnaissance pour la constante sollicitude dont M. Pelouze a encouragé jusqu'ici mes travaux dans l'étude de la chimie. C'est avec un profond sentiment de gratitude que je lui offre l'hommage de ce faible essai qu'il a bien voulu honorer de son approbation.

La seconde partie de ce Mémoire (Sulfites à base d'oxyde cuivreux) n'est pas encore achevée; je me propose de la publier prochainement. Elle renfermera l'indication de quelques sels nouveaux, ainsi qu'un aperçu général sur les réactions que présentent les sels de cuivre au contact de l'acide sulfureux et des sulfites alcalins.

SUR LES VOLUMES ATOMIQUES DES CORPS; DÉTERMINATION DE CES VOLUMES DANS LES CORPS LIQUIDES:

PAR M. AVOGADRO.

Extrait des *Mémoires de l'Académie des Sciences de Turin*, 2e série, t. XII.

QUATRIÈME MÉMOIRE.

Dans les trois Mémoires que j'ai publiés sur les volumes atomiques des corps simples et composés, parmi ceux de l'Académie des Sciences de Turin, 2e série, tome VIII et XI, et dont j'ai donné des extraits dans ces *Annales* (juillet 1845 et juin 1850), j'ai cru pouvoir établir, comme loi approximative, que ces volumes, pour les corps à l'état solide, sont plus ou moins grands, selon que les corps sont plus ou moins élevés dans l'échelle électrochimique, c'est-à-dire selon qu'ils sont plus électro-positifs ou moins électro-négatifs, ou selon que leur *nombre affinitaire*, comme je ... appelé, est plus ou moins considérable; et de manière ... e atomique croisse comme le cube du nombre ... ue ce dernier soit représenté par la racine ... ne atomique. Les volumes atomiques des ... e on sait, exprimés immédiatement par

le quotient qu'on obtient en divisant leur poids atomique par leur densité; mais, pour la facilité des comparaisons, j'ai pris pour leur unité, dans les Mémoires cités, le volume atomique de l'un des corps solides, savoir, l'or. J'ai divisé encore le quotient dont je viens de parler, pour chaque substance, par le nombre 0,645, qui est la valeur de ce quotient pour l'or, en lui supposant le poids atomique tel qu'on l'admet généralement d'après Berzelius. Les nombres affinitaires que l'on en déduit par la règle indiquée se trouvent avoir aussi, d'après cela, pour unité, le nombre affinitaire de l'or. J'ai admis, en outre, que le nombre affinitaire d'un corps composé se déduit du nombre affinitaire de ses composants par une simple règle d'alliage, d'après sa composition en poids.

Dans l'application de ces principes aux substances particulières, j'ai été souvent conduit à leur attribuer pour poids atomique, au lieu de celui qui résulte de leur formule chimique généralement reçue, un aliquote de ce poids, ce qui revient à supposer que l'atome chimique se divise en 2, 4, etc., pour former le véritable atome ou molécule, tel qu'il est dans le corps à l'état solide. On conçoit que ces systèmes de division atomique devraient être changés, si l'on admettait pour l'or même, auquel nous les avons rapportés, un multiple ou un aliquote de l'atome chimique qu'on lui attribue; mais cela ne porterait aucune altération aux nombres affinitaires mêmes quant à leur rapport entre eux.

Je n'ai donné la relation indiquée entre les volumes atomiques et les nombres affinitaires que comme approximative, pour les corps solides, à la température ordinaire, en tant que des circonstances particulières de leur agrégation peuvent encore modifier plus ou moins l'influence principale de la qualité électrochimique. Ces perturbations devraient être encore plus considérables pour les corps liquides rapportés à une même température; et l'on ne peut espérer

d'obtenir une certaine approximation dans l'application de notre loi aux liquides, qu'en les prenant à une température propre à chacun d'eux et ayant un rapport déterminé avec les points de leur changement d'état, telle que celle qui répond à leur vaporisation sous une même pression, et en particulier sous la pression ordinaire de l'atmosphère, c'est-à-dire à leur température d'ébullition sous cette pression, ainsi que d'autres auteurs l'ont déjà pratiqué.

J'ai cherché à faire cette application dans le Mémoire dont je donne ici l'extrait, en profitant des expériences récentes de MM. Pierre et Kopp sur la loi de dilatation et le point d'ébullition de plusieurs liquides, desquelles j'ai pu déduire une détermination précise de leur densité à ce point. De ces densités et des poids atomiques que j'ai cru pouvoir attribuer à la molécule telle qu'elle est dans ces liquides, j'ai calculé leur volume atomique, et par là leur nombre affinitaire, en prenant toujours pour unité le nombre affinitaire de l'or, tel qu'il se déduit de son volume atomique à l'état solide. Chacun de ces liquides m'a fourni ainsi, d'après la règle d'alliage dont j'ai parlé plus haut, une équation de relation entre les nombres affinitaires de leurs composants élémentaires; et la combinaison de ces équations par un procédé tout à fait analogue à celui que j'avais suivi pour les corps solides dans le troisième Mémoire m'a conduit à la détermination des nombres affinitaires de ces composants. Les nombres auxquels je suis parvenu sont les suivants :

Oxygène	0,252
Hydrogène	2,946
Carbone	0,964
Soufre	0,953
Chlore	0,703
Iode	0,914
Brome	0,820
Phosphore	1,208
Étain	1,199
Silicium	0,796
Arsenic	1,014

Mais ces nombres ne sont pas immédiatement comparables à ceux que nous avons trouvés dans les Mémoires précédents, pour les mêmes substances, par la considération des corps solides; car les densités des corps liquides en ébullition doivent être, en général, moindres que celles qui appartiendraient aux mêmes corps à l'état solide, sous la température ordinaire, et, par conséquent, leurs volumes atomiques exprimés, en prenant pour unité le volume atomique de l'or à l'état solide, doivent être plus grands que si ces corps étaient eux-mêmes à l'état solide. Pour rendre donc les nombres trouvés ici comparables avec ceux des Mémoires précédents, il faudrait ou réduire ces nombres à ce qu'ils seraient pour les mêmes substances prises à l'état solide, ou chercher ce qu'ils deviendraient en prenant pour unité des volumes atomiques celui que l'or présenterait s'il était porté lui-même à l'état de liquide en ébullition. C'est ce que nous ne pouvons pas faire rigoureusement, puisque nous ne connaissons pas, pour chacune des substances simples ci-dessus, ni en particulier pour l'or, le rapport de leurs densités dans les deux états; mais on peut y suppléer, jusqu'à un certain point approximativement, en y substituant un rapport moyen considéré comme commun à toutes les substances qui passent de l'un de ces états à l'autre. J'ai cherché, pour cela, immédiatement les rapports entre les nombres affinitaires des différents liquides composés dont j'ai fait usage dans ce Mémoire, calculés d'un côté par les nombres affinitaires de leurs composants auxquels j'ai été conduit, et de l'autre, par les nombres affinitaires de ces mêmes éléments que j'ai établis dans mon troisième Mémoire par la considération des corps à l'état solide; la moyenne de ces rapports s'est trouvée être 1,025. C'est donc par ce nombre 1,025 qu'il faut diviser tous les nombres affinitaires indiqués ci-dessus, pour les rendre comparables à ceux trouvés dans le Mémoire cité. Cela suppose, selon nos principes, que les corps solides à la température ordi-

naire passant à l'état de liquides bouillants se dilatent, en moyenne, dans le rapport de 1 à $(1,025)^3$ ou de 1 à 1,077, savoir, à peu près de $\frac{1}{13}$. En exécutant cette division des nombres affinitaires ci-dessus par le nombre 1,025, ces nombres deviennent :

Oxygène..............	0,246
Hydrogène............	2,874
Carbone..............	0,940
Soufre...............	0,930
Chlore...............	0,686
Iode.................	0,892
Brome................	0,800
Phosphore............	1,179
Étain................	1,170
Silicium.............	0,777
Arsenic..............	0,939

Ces nombres diffèrent un peu de ceux que nous avions trouvés pour les mêmes substances par la considération des corps solides dans le troisième Mémoire. La différence la plus notable est celle qui a lieu pour l'oxygène, pour lequel nous avions trouvé 0,307, au lieu de 0,246, nombres qui sont entre eux à peu près comme 6 à 5. On peut attribuer cet écart à l'influence considérable que les erreurs des deux genres d'observations doivent exercer sur la détermination de ce nombre à cause de sa petitesse même. Il y a beaucoup plus d'accord entre le nombre de l'hydrogène 2,874 et celui que nous lui avions attribué dans le Mémoire cité, 3,010; le rapport de ces deux nombres est d'environ 29 à 30. Il y a aussi accord plus ou moins approché entre les nombres des autres substances déduits des deux considérations; seulement les nombres trouvés ici pour le soufre et le phosphore nous conduiraient à admettre, pour obtenir cet accord, que la molécule du soufre à l'état solide doit être égale à la moitié de son atome chimique, au lieu d'en être les trois quarts, comme nous l'avions admis dans le troisième Mé-

moire, et que celle du phosphore, dans le même état, est égale à son atome, au lieu d'en être la moitié; et, quant au silicium, le nombre indiqué ci-dessus peut être regardé comme douteux, sa valeur n'ayant été déterminée que par un seul liquide à l'état d'ébullition. Au reste, on peut aussi exprimer les nombres affinitaires indiqués de ces substances, en leur donnant pour unité, au lieu du nombre affinitaire de l'or, celui de l'une quelconque d'entre elles. Si l'on choisit pour cela l'oxygène, il n'y aura qu'à diviser tous les nombres ci-dessus par 0,246, qui est celui qui est assigné à l'oxygène, et l'on en aura ainsi les valeurs suivantes, en supprimant celle du silicium :

Oxygène	1,000
Hydrogène	11,690
Carbone	3,825
Soufre	3,782
Chlore	2,790
Iode	3,627
Brome	2,254
Phosphore	4,794
Étain	4,758
Arsenic	4,024

J'ai déterminé, dans un Mémoire publié en 1835 (voyez *Annales de Chimie et de Physique*, avril 1836), par de simples considérations chimiques, les pouvoirs neutralisants positifs ou négatifs de quelques-unes des substances dont je viens de parler. Ces pouvoirs neutralisants ne sont, selon ma manière de voir, que les distances de ces substances dans la série des nombres affinitaires au point de la neutralité dans cette même série, au-dessus ou au-dessous de lui. Dans mon troisième Mémoire sur les volumes atomiques, j'ai calculé, pour les nombres affinitaires déduits de la considération des corps à l'état solide, les pouvoirs neutralisants qui doivent leur répondre, et j'ai trouvé un accord plus ou moins approché

avec ceux établis dans le Mémoire de 1835 (1). J'en ai fait autant dans le Mémoire dont je donne ici l'extrait pour les nouvelles valeurs des nombres affinitaires, auxquelles j'ai été conduit, et je n'ai trouvé que des différences à peu près du même ordre. Ce n'est que par des observations plus nombreuses et plus exactes de ces différents genres qu'on pourra espérer d'obtenir un accord plus complet, soit entre les séries des nombres affinitaires déterminés par les corps pris dans les deux états, soit entre ces séries et les pouvoirs neutralisants déduits des considérations chimiques.

SUR LA TRANSFORMATION DE L'ACIDE SALICYLIQUE EN ACIDE BENZOIQUE MONOCHLORÉ;

PAR M. L. CHIOZZA.

On sait, d'après les travaux de M. Cahours, qu'en mettant le perchlorure de phosphore en contact avec certains acides organiques volatils à 2 ou à 3 équivalents d'oxygène, on obtient de l'oxychlorure de phosphore, de l'acide hydrochlorique et les chlorures des radicaux de ces acides. Cette réaction s'exprime, pour l'acide benzoïque, par l'équation suivante :

$$C^7H^6O^2 + PCl^5 = C^7H^5OCl + ClH + POCl^3.$$

On peut admettre qu'il se forme d'abord une substance $C^7H^6OCl^2$, laquelle, par une décomposition ultérieure, donne du chlorure de benzoïle et de l'acide hydrochlorique.

Dans cette supposition, l'action du perchlorure de phos-

(1) La marche du calcul pour cet objet est exposée dans une note de l'extrait des deuxième et troisième Mémoires, publié dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX. Dans cette note, page 251, il faut ajouter à la formule de la ligne 12 le terme — 1,538 qu'on y a omis.

phore consisterait simplement à remplacer 1 atome d'oxygène par 2 atomes de chlore, c'est-à-dire par la quantité de chlore qui y est équivalente.

En mettant en évidence les quantités de chlore et d'oxygène qui interviennent dans le double échange, cette réaction s'exprimerait simplement par l'équation

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} O + PCl^3, Cl^2 = \left\{\begin{matrix} C^7H^5O \\ H \end{matrix}\right\} Cl^2 + PCl^3, O.$$

Quelques expériences, que j'ai entreprises au laboratoire de M. Gerhardt, dans le but d'obtenir le chlorure de salicyle, sont favorables à cette explication, qui rend compte de l'action du perchlorure de phosphore sur l'acide salicylique.

Il se présente, en effet, pour cet acide la circonstance remarquable que le produit que l'on obtient en le mettant en contact avec du perchlorure de phosphore, ne se dédouble pas immédiatement en acide chlorhydrique et en chlorure de salicyle, et que ce dédoublement, étant ultérieurement effectué, donne, non du chlorure de salicyle, mais son isomère, l'*acide benzoïque monochloré*.

L'action du perchlorure de phosphore est loin d'être aussi nette avec l'acide salicylique qu'avec les acides étudiés par M. Cahours. Quand on met ces deux substances en contact, elles ne tardent pas à se liquéfier, avec dégagement de chaleur; en soumettant le liquide à la distillation, on remarque que la température s'élève rapidement. Il se dégage de l'acide hydrochlorique pendant toute la durée de l'opération, et en même temps il se forme un léger sublimé dans le col de la cornue; enfin, il arrive un moment où la masse noircit et se boursoufle en laissant pour résidu un charbon très-léger.

En rectifiant le produit de cette distillation, et en ne recueillant que ce qui passe entre 200 et 250 degrés, on obtient un liquide huileux et pesant qui réfracte fortement la lumière, et qui possède une odeur suffocante.

Mis en contact avec de l'eau froide, ce liquide perd sa limpidité, et finit par se décomposer; l'eau bouillante le convertit immédiatement en acide hydrochlorique et en acide benzoïque monochloré.

La difficulté d'obtenir le corps huileux à l'état de pureté m'a empêché d'en faire l'analyse; cependant, d'après son mode de décomposition, on peut le considérer comme un *chlorhydrate d'acide benzoïque monochloré*, et lui attribuer la formule

$$C^7H^5ClO^2, ClH.$$

Sa formation s'exprime par l'équation suivante :

$$\left.\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} O + PCl^3Cl^2 = \left\{\begin{matrix} C^7H^5O^2 \\ H \end{matrix}\right\} Cl^2 + PCl^3O.$$

Il se pourrait cependant que cette substance fût le *chlorure de benzoïle chloré*, C^7H^4ClO, Cl; mais dans cette dernière supposition, sa formation est plus difficile à expliquer.

En mettant le corps huileux en contact avec l'hydrure de salicyle, et en chauffant légèrement le mélange, il se colore en vert foncé et se prend, par le refroidissement, en une masse de petites aiguilles, dures, peu solubles dans l'alcool à froid, assez solubles à chaud et neutres au papier réactif; ce corps, exprimé entre du papier et purifié par une nouvelle cristallisation, ne colore pas en vert la flamme de l'alcool et ne fond pas au bain-marie.

Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants, qui, traduits en centièmes, donnent les rapports de la formule

$$C^{14}H^{10}O^3.$$

$0^{gr},303$ de matière ont donné 0,825 CO^2 et 0,124 H^2O.

		Calcul.
C............	74,2	74,3
H...........	4,5	4,4
O...........	»	»

C'est donc du *parasalicyle*, dont la formation, dans ces cir-

constances, ne pourra s'expliquer que par une étude ultérieure du corps huileux.

Je rappellerai ici que M. Stenhouse a déjà obtenu plusieurs produits chlorés, en traitant l'acide benzoïque et l'acide cinnamique par le chlorure de chaux ou par un mélange de chlorate de potasse et d'acide hydrochlorique, mais il n'a pas réussi à préciser les circonstances dans lesquelles les produits ont une composition constante.

A l'état de pureté, l'*acide benzoïque monochloré* se présente sous forme de belles aiguilles brillantes, fort semblables à celles de l'acide salicylique, dont il se distingue aisément en ce qu'il ne colore pas en violet les persels de fer.

Il diffère également par toutes ses propriétés de son isomère, le chlorure de salicyle, obtenu par M. Piria, en faisant agir le chlore sur l'hydrure de salicyle; ce chlorure de salicyle (qui me semble être plutôt l'hydrure de chlorosalicyle) cristallise en tables rectangulaires d'un aspect nacré (1).

L'acide benzoïque monochloré se dissout abondamment dans l'eau bouillante; une solution saturée à l'ébullition se prend, par le refroidissement, en une masse de très-belles aiguilles, tandis que l'hydrure de chlorosalicyle est insoluble dans l'eau.

Le point de fusion de l'acide benzoïque monochloré est

---

(1) Il est probable que le *véritable chlorure de salicyle*, qui n'a pas encore été obtenu, possède des caractères différents de ceux du corps ainsi appelé par M. Piria et de l'acide benzoïque monochloré.

L'isomérie de ces trois substances s'expliquerait aisément par les formules suivantes :

$$\left.\begin{matrix}(C^7 H^4 Cl O) \\ H\end{matrix}\right\} O \qquad \begin{matrix}(C^7 H^5 O^2) \\ Cl\end{matrix} \qquad \begin{matrix}(C^7 H^4 Cl O^2) \\ H\end{matrix}$$

Acide benzoïque monochloré. Chlorure de salicyle. Hydrure de chlorosalicyle.

Le véritable chlorure de salicyle doit se décomposer en présence des alcalis en donnant un chlorure et de l'acide salicylique; tandis que ses isomères ne sont pas susceptibles de cette métamorphose.

de quelques degrés supérieur à celui de l'acide benzoïque. Il se sublime sans altération. Soumis à l'analyse, il a donné des résultats s'accordant avec la formule

$$C^7 H^5 Cl O^2.$$

I. $0^{gr},310$ de matière ont donné 0,615 CO^2 et 0,089 H^2O.
II. $0^{gr},320$ de matière ont donné 0,635 CO^2 et 0,095 H^2O.
III. $0^{gr},401$ de matière ont donné 0,379 de chlorure d'argent.

Ce qui fait en centièmes :

	I.	II.	III.	Calcul.
C........	54,1	54,1	»	53,6
H	3,18	3,29	»	3,19
Cl........	»	»	23,3	22,6
O.........	»	»	»	»

L'équivalent de l'acide benzoïque monochloré a été établi par l'analyse du sel d'argent et du sel de baryte.

L'analyse du *sel d'argent* m'a donné les résultats suivants, qui s'accordent avec la formule

$$C^7 H^4 Ag Cl O^2.$$

I. $0^{gr},319$ de matière ont donné 0,172 de chlorure d'argent.
II. $0^{gr},317$ de matière ont donné 0,381 CO^2 et 0,044 H^2O.

Ce qui fait en centièmes :

		Calcul.
C.............	32,4	31,8
H	1,5	1,5
Ag..........	40,57	40,9
Cl, O	»	»

Ce sel s'obtient en ajoutant une solution de nitrate d'argent à une solution bouillante de chlorobenzoate d'ammoniaque : il se précipite alors en petits cristaux qui se rassemblent immédiatement au fond du vase; la solution limpide qui les surnage donne, par le refroidissement, des cristaux arrondis d'un plus grand volume.

Le *sel de baryte* est très-soluble dans l'eau; par le re-

froidissement d'une solution concentrée, il se prend en une masse de cristaux radiés, ou en petits mamelons d'un blanc éclatant. La combinaison que l'hydrure de chlorosalicyle forme avec la baryte a l'aspect d'une poudre jaune cristalline.

Le chlorobenzoate de baryte, abandonné pendant quelque temps sur l'acide sulfurique, n'a perdu que des traces d'eau par une dessiccation à 120 degrés.

$0^{gr},358$ de ce sel séchés à 120 degrés ont donné 0,185 de sulfate de baryte.

Ce résultat, traduit en centièmes, correspond à 30,29 pour 100 Ba.

La formule

$$C^7 H^4 Ba Cl O^4$$

exige 30,42 Ba.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Préparation du Magnésium par voie de décomposition galvanique; par M. Bunsen (1).

Le chlorure de magnésium fondu est décomposé avec tant de facilité par le courant galvanique, qu'on peut obtenir en peu de temps, avec un petit nombre d'éléments de Bunsen, un culot de magnésium pesant plusieurs grammes.

Pour préparer le chlorure de magnésium, on peut employer la méthode proposée par M. Liebig, et qui consiste à calciner un mélange de chlorure de magnésium et de sel ammoniac. Quand on se propose de préparer de grandes quantités de chlorure de magnésium, il faut apporter le

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXXII, page 137.

plus grand soin à la dessiccation du mélange des deux sels. Même après avoir chauffé ce mélange jusqu'à la température où le sel ammoniacal commence à se sublimer, il faut pulvériser de nouveau la masse agglutinée, et la chauffer de nouveau pour éliminer les dernières traces de l'eau qui serait retenue mécaniquement. Faute de prendre cette précaution, on éprouve une perte notable par la formation de chlorure de magnésium basique. M. Bunsen conseille de calciner le mélange parfaitement déshydraté dans un grand creuset de platine ou dans un creuset de Hesse, au fond duquel on a introduit une capsule de platine, de manière que les bords de la capsule touchent les parois du creuset. On remplit ce creuset jusqu'au bord, on le couvre et on le porte à une bonne chaleur rouge. La masse se rétracte par la volatilisation du sel ammoniac, et comme elle ne touche pas les parois du creuset, il ne forme ni chlorure de silicium ni chlorure d'aluminium. Le chlorure de magnésium fondu se rassemble dans la capsule de platine. Il est facile de préparer, de cette manière, 200 ou 250 grammes de cette combinaison.

Pour décomposer le chlorure de magnésium par le courant de la pile, on se sert d'un creuset de porcelaine haut de trois pouces et large d'environ deux pouces. On introduit dans ce creuset un diaphragme *a a'* de porcelaine, qui en sépare la moitié supérieure en deux compartiments, comme le montre la *fig.* 1.

C'est dans un de ces compartiments que se dégage le chlore qui, par cette disposition, est tenu à distance du magnésium. Le creuset est muni d'un couvercle que l'on ferme en façonnant, à l'aide de la lime, un carreau de brique ordinaire. Ce couvercle *bb*, *fig.* 2, est percé de deux trous destinés à livrer passage aux deux pôles que l'on façonne avec le charbon qui sert à fabriquer les cylindres. Pour fixer ces pôles dans le couvercle, on se sert de petits coins de charbon *dd* entre lesquels on insinue deux lames

Fig. 1.

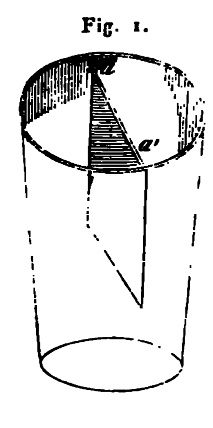
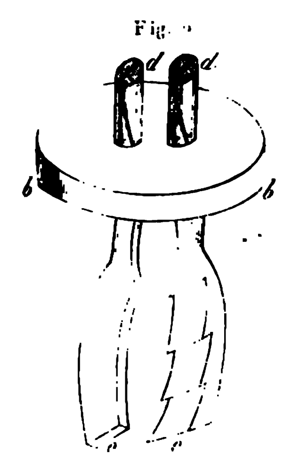


Fig. 2.



de platine qui servent à faire passer le courant. Le charbon qui forme le pôle négatif est muni d'incisions dentelées et dirigées obliquement de bas en haut. C'est par les saillies que forment ces dentelures, que le magnésium, plus léger que le liquide dans lequel il se forme, est retenu. Sans cette disposition, il remonterait à la surface et serait brûlé.

Pour décomposer le chlorure de magnésium, on commence par porter au rouge le creuset et son couvercle. On le remplit ensuite de chlorure de magnésium fondu, on replace le couvercle, et on ferme le circuit.

Pour se faire une idée de la manière dont l'opération marche, il est bon d'observer de temps en temps l'intensité du courant à l'aide d'une boussole des tangentes que l'on dispose dans le circuit. Il y a, en effet, une relation entre la quantité de magnésium formée et l'intensité du courant. Cette relation peut être définie à l'aide des considérations suivantes :

Si l'on nomme

R le rayon du cercle de la boussole, mesuré en millimètres;
T l'intensité absolue des composantes horizontales du magnétisme terrestre;
φ la déviation de l'aiguille :

l'intensité I du courant s'exprime par la formule

$$I = \frac{RT}{2\pi} \operatorname{tang} \varphi.$$

Soit maintenant

e l'équivalent électrochimique de l'eau, c'est-à-dire le nombre de milligrammes d'eau qui est décomposée dans l'unité de temps, par l'unité de courant :

la quantité d'eau E, décomposée dans le temps *t* par le courant I, sera donnée par l'équation

$$E = \frac{etRT}{2\pi} \operatorname{tang} \varphi.$$

Dans cette expression, la quantité T est variable suivant le temps et le lieu de l'observation. Elle doit donc être l'objet d'une détermination spéciale. On peut la déterminer facilement en se servant de l'équivalent électrochimique de l'eau qui est connu, et en déterminant, à l'aide d'une expérience très-simple (1), la quantité d'eau E décomposée dans le temps *t* par un courant produisant une déviation φ. La valeur de T est donnée par l'équation

$$T = \frac{2\pi}{eR} \cdot \frac{E}{t \operatorname{tang} \varphi}.$$

La valeur de T étant connue, il est facile d'apprécier la quantité de magnésium décomposée par le courant. En effet, d'après une loi bien connue, le rapport de la quantité de magnésium réduite par un courant dans un temps donné à la quantité d'eau décomposée dans le même temps par un courant d'égale intensité, est précisément le rapport des équivalents du magnésium et de l'eau. Cette quantité M

(1) M. Bunsen s'est servi à cet effet d'un petit appareil pour l'électrolyse de l'eau, qui a été employé d'abord par M. Casselmann et dont le poids ne dépasse pas 40 grammes. Cet appareil est muni d'un petit tube rempli de ponce sulfurique par lequel s'échappent les gaz provenant de la décomposition de l'eau, et qui sert en même temps à aspirer à la fin de l'expérience le gaz tonnant qui remplit l'appareil. Pour empêcher la combinaison catalytique des deux gaz, chacun des électrodes qui plongent dans l'appareil est entouré d'un petit sac de toile fine imperméable aux gaz. L'équivalent électrochimique de l'eau déterminé par M. Casselmann à l'aide de cet appareil est de 0,009371.

est donc donnée par l'équation

$$M = \frac{150}{112,5} \cdot \frac{eTRt}{2\pi} \tan g \varphi.$$

Ajoutons que la quantité de magnésium que l'on recueille est toujours inférieure à la quantité théorique déterminée par l'équation précédente, par la raison qu'une partie du métal réduit reste suspendue à l'état pulvérulent dans le chlorure de magnésium fondu, tandis qu'une autre portion se combine de nouveau au chlore mis en liberté au pôle positif.

Quoi qu'il en soit, les globules de magnésium sont cassants et présentent une texture tantôt lamelleuse, tantôt grenue : dans le premier cas, le métal est d'un blanc d'argent; dans le second, il est plus mat, et présente une teinte bleuâtre. Sa dureté est environ celle du spath d'Islande. Il fond à une chaleur rouge modérée. Il est complétement inaltérable à l'air sec, et y conserve sa surface brillante; mais à l'air humide, il se recouvre bientôt d'une couche d'hydrate de magnésie. Chauffé au rouge, il s'enflamme à l'air et brûle avec le plus vif éclat en se transformant en oxyde de magnésium. Ce dégagement de lumière acquiert une intensité remarquable lorsque la combustion se fait dans l'oxygène. Un fragment de magnésium pesant $0^{gr},1$ brûle dans l'oxygène avec un éclat égal à celui de 110 bougies de cire. Comme la surface du magnésium incandescent est 6-8 fois plus petite que la surface brillante d'une bougie, et que par conséquent la lumière y est bien plus concentrée, on peut admettre que la lumière que dégage le métal incandescent dépasse de plus de cinq cents fois en intensité la lumière d'une bougie. Le magnésium ne décompose que lentement l'eau pure et froide, mais rapidement l'eau acidulée. Il s'enflamme instantanément lorsqu'on le jette sur l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré le dissout difficilement, et même un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique fumant ne

l'attaque pas à froid. Il s'enflamme quand on le chauffe dans le chlore ainsi que dans la vapeur de brome, quoique plus difficilement. Sa combustion dans la vapeur de soufre et dans la vapeur d'iode est très-vive; sa densité à + 5 degrés est de 1,7430. Si l'on calcule, d'après cela, le volume atomique du magnésium, on trouve qu'il est exactement le double de celui du nickel, c'est-à-dire 86 au lieu de 43.

On peut limer, scier et aplatir quelque peu au marteau, le magnésium, obtenu par voie de décomposition galvanique; mais ce métal offre à peine la malléabilité du zinc, tandis que celui qui a été obtenu par le potassium est, comme on sait, très-malléable. Il est probable que ces différences de propriétés physiques tiennent à la présence d'une petite quantité de potassium dans le métal obtenu à l'aide du dernier procédé, tandis que celui que l'on obtient par l'électrolyse du chlorure renferme ordinairement de petites quantités de silicium et d'aluminium.

D'après la manière dont le magnésium est séparé par le courant galvanique, on aurait pu s'attendre à obtenir par la même voie le barium, le strontium et le calcium. Mais les décompositions des chlorures et des iodures de ces métaux présentent des anomalies singulières sur lesquelles M. Bunsen reviendra dans un prochain travail.

Sur la composition de la Quinidine; par M. H.-G. Leers (1).

M. F.-L. Winckler a découvert il y a quelques années, dans une écorce qui ressemblait à celle du *China Huamalies* et dans l'écorce du *China Maracaïbo*, un alcaloïde qu'il a désigné sous le nom de *quinidine*, et qui est préparé depuis quelque temps en grand. On l'extrait maintenant d'un quinquina désigné sous le nom de *China Bogota*, moins dispendieux que le *China Calisaya*, devenu très-rare depuis que le gouvernement de la Bolivie a monopolisé l'ex-

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, tome VI, page 147.

portation du quinquina. Le China Bogota renferme 2,61 à 2,66 pour 100 d'alcalis, principalement de quinidine, que les fabricants mélangent à la quinine.

L'auteur a purifié la quinidine brute telle que le commerce la livre, en la faisant cristalliser cinq ou six fois dans l'alcool, et en triant les cristaux avec soin pour les séparer d'une matière résineuse jaune-verdâtre qui les accompagne d'abord. Finalement, il les agite avec de l'éther jusqu'à ce que celui-ci ne dissolve plus de quinine. La quinidine, cristallisée par l'évaporation spontanée de sa dissolution alcoolique, se présente sous la forme de prismes incolores durs et striés, dont les angles sont de 86 et 94 degrés, et qui sont terminés par des biseaux de 114° 30′. Ils sont friables et donnent une poudre très-blanche. A 175 degrés, ils fondent en un liquide jaunâtre, sans dégager d'eau. Au delà de cette température, la substance se décompose et s'enflamme. La saveur de la quinidine n'est pas aussi amère que celle de la quinine. A 17 degrés, cette base se dissout dans 2 580 parties d'eau; à 100 degrés, elle n'exige que 1 858 parties. A 17 degrés, 12 parties d'alcool de 0,835 dissolvent 1 de quinidine, et 100 parties d'éther ne dissolvent que 0,7 de quinidine.

D'après les analyses de l'auteur, la composition de la quinidine se représente par la formule

$$C^{36} H^{22} Az^2 O^2,$$

qui se déduit des données numériques que voici :

	Théorie.	Moy. des expériences.
C^{36}	76,59	76,66
H^{22}	7,80	7,74
Az^2	9,93	9,99
O^2	5,68	»
	100,00	

Lorsqu'on distille la quinidine avec de l'hydrate de potasse et un peu d'eau, il passe de la quinoléine.

Voici une réaction qui permet de distinguer la quinidine

de la quinine et de la cinchonine. Lorsqu'on la pulvérise finement et qu'on la traite par le chlore, elle se dissout, et par l'addition d'ammoniaque cette solution n'éprouve aucune altération. Dans les mêmes circonstances, la quinine donne, sous l'influence de l'ammoniaque, une coloration verte, et la cinchonine un précipité.

M. Leers a étudié un grand nombre de sels de quinidine. Il les obtient neutres ou acides. Ils cristallisent généralement bien.

Le *sulfate neutre de quinidine* forme de longues aiguilles soyeuses groupées en étoiles. Ces cristaux, solubles dans l'alcool, presque insolubles dans l'éther, se dissolvent dans 130 parties d'eau à 17 degrés et dans 16 parties d'eau bouillante. Ils renferment :

	Moy. des expériences.	Théorie.
Carbone	64,75	65,25
Hydrogène.	9,05	6,95
Acide sulfurique...	12,01	12,08

Ces nombres conduisent à la formule

$$C^{36}H^{22}Az^{2}O^{2}, SO^{3}, HO.$$

Le *sulfate acide de quinidine* a été obtenu en ajoutant au sel précédent une quantité d'acide égale à celle qu'il contient déjà. Il forme une solution acide et opaline qui se prend par l'évaporation en une masse de cristaux brillants semblables à l'amiante.

Le *chlorhydrate neutre de quinidine*, préparé en saturant à chaud la quinidine par l'acide chlorhydrique, forme par l'évaporation spontanée de grands prismes rhomboïdaux solubles dans 27 parties d'eau à 17 degrés. Ils renferment

$$C^{36}H^{22}Az^{2}O^{2}, HCl, 2HO.$$

Cette formule se déduit des analyses suivantes :

	I.	II.	Théorie.
Carbone.........	64,57	64,11	64,19
Hydrogène.......	7,28	7,06	7,13
Chlore...........	9,95	10,16	10,54

Le *chlorhydrate acide de quinidine* a été préparé en ajoutant au sel neutre autant d'acide chlorhydrique qu'il

en renferme déjà. Par l'évaporation spontanée on a obtenu de grands prismes un peu jaunâtres et renfermant :

$$C^{36}H^{22}Az^2O^2, 2HCl + 2HO,$$

formule qui se déduit des analyses suivantes :

		Théorie.
Carbone.............	58,30	57,93
Hydrogène...........	7,12	6,97
Chlore...............	18,96	18,99

Le chlorhydrate de quinidine forme des sels doubles avec le chlorure de platine et le chlorure de mercure. Le chlorhydrate double de quinidine et de platine se précipite sous la forme d'une poudre orangée, lorsqu'on ajoute du bichlorure de platine à une solution acide de chlorhydrate de quinidine. M. Leers y a trouvé 27,11 pour 100 de platine, ce qui correspond à la formule

$$C^{36}H^{22}Az^2O^2, 2HCl, 2PtCl^2 + 4HO \text{ (1)},$$

qui exige 27,04 pour 100 de platine.

(1) La composition de sels doubles de platine et de mercure que forme la quinidine, paraît indiquer que l'équivalent de cette base est la moitié de celui qu'adopte l'auteur, et que par conséquent la formule

$$C^{36}H^{22}Az^2O^2$$

doit être dédoublée.

Dans cette hypothèse, la composition de la quinidine se représenterait par la formule

$$C^{18}H^{11}AzO,$$

et les sels que l'auteur envisage comme neutres seraient réellement basiques, tandis que les sels acides seraient les véritables sels de quinidine formés par l'union de 1 équivalent d'acide avec 1 équivalent de base. On aurait ainsi la série de sels suivante :

Quinidine........................	$C^{18}H^{11}AzO$;
Sulfate de quinidine basique.........	$\left\{\begin{matrix} C^{18}H^{11}AzO \\ C^{18}H^{11}AzO \end{matrix}\right\} SO^3HO$;
Chlorhydrate de quinidine basique...	$\left\{\begin{matrix} C^{18}H^{11}AzO \\ C^{18}H^{11}AzO \end{matrix}\right\} HCl + 2HO$;
Chlorhydrate de quinidine...........	$C^{18}H^{11}AzO, HCl, HO$;
Chlorhydrate double de quinidine et de platine..........................	$C^{18}H^{11}AzO, HCl, PtCl^2 + 2HO$;
Chlorhydrate double de quinidine et de mercure..........................	$C^{18}H^{11}AzO, HCl, HgCl$.

(A. W.)

Le chlorhydrate double de quinidine et de mercure a été obtenu en dissolvant de la quinidine dans l'alcool, saturant par l'acide chlorhydrique et ajoutant une solution alcoolique de chlorure de mercure.

Par le refroidissement de la liqueur, ce sel double a cristallisé sous la forme de petites écailles nacrées qui renferment

$$C^{36}H^{22}Az^{2}O^{2},\ 2\,HCl,\ 2\,HgCl.$$

Indépendamment de ces sels, M. Leers en a préparé un grand nombre d'autres. Mais comme il s'est borné à en reconnaître quelques caractères sans les soumettre à l'analyse, les détails qu'il communique à ce sujet offrent moins d'intérêt que les précédents, au point de vue de l'histoire générale de la quinidine.

Faits pour servir à la connaissance du tissu jaune élastique ; par M. Zollikofer (1).

Le tissu jaune élastique ou fibro-élastique entre, comme on sait, dans la composition des parois des vaisseaux et dans celle des canaux aériens. Il forme les ligaments jaunes des vertèbres, l'enveloppe du corps caverneux, celle de la rate, et, chez les mammifères, le ligament de la nuque.

C'est le ligament de la nuque qui a servi à M. Zollikofer de matière première dans les expériences qu'il a entreprises sur la matière qui forme le tissu jaune élastique, et dont il a étudié les produits de décomposition.

Pour obtenir le tissu jaune élastique à l'état de pureté, il fait bouillir le ligament de la nuque convenablement dégraissé, avec de l'eau acidulée d'acide acétique jusqu'à ce que le tissu fibreux qui l'enveloppe soit convenablement ramolli et puisse être enlevé en raclant avec un couteau. Le ligament jaune, débarrassé de cette enveloppe, est déchiré en lanières, soumis de nouveau à l'ébullition avec de l'acide

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. VI, p. 162.

acétique étendu, et finalement pétri avec de l'eau chaude jusqu'à ce qu'il forme une masse homogène colorée en jaune pâle. L'éther lui enlève quelques traces de graisse.

L'auteur a fait bouillir ce tissu purifié pendant quarante-huit à cinquante heures avec de l'acide sulfurique étendu d'eau, dans les proportions de 8 parties d'acide sur 12 parties d'eau. Il a eu soin d'ajouter de l'eau dans la liqueur bouillante à mesure qu'elle se concentrait. Au bout de ce temps, il a obtenu une solution colorée qu'il a neutralisée avec un lait de chaux. En faisant bouillir le liquide avec le précipité calcaire, il a pu le décolorer quelque peu. Après la filtration, la solution a été évaporée et a fourni d'abord des dépôts calcaires, et quand le liquide avait atteint la consistance presque sirupeuse, il a fourni un dépôt de cristaux d'une substance organique, qui ont été recueillis avec soin. Les eaux mères ont cristallisé jusqu'à la dernière goutte en fournissant la même substance. Elle a été purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool à 93 degrés, qui l'a laissée déposer sous la forme d'une poudre blanche cristalline possédant un éclat nacré et grasse au toucher. Cette matière n'est autre chose que la leucine, qui, d'après l'auteur, est l'unique produit de décomposition du tissu élastique sous l'influence de l'acide sulfurique étendu. Il en a vérifié avec soin les caractères et la composition. D'après lui, la leucine se dissout dans 27 parties d'eau froide et dans 1 040 parties d'alcool froid à 96 degrés centigrades, et dans 800 parties d'alcool chaud à 96 degrés centigrades. Ses dissolutions sont complétement neutres et ne sont précipitées par aucun réactif, pas même par le nitrate mercureux, comme on l'avait annoncé. L'acide nitrique la dissout sans dégagement de gaz, et la solution laisse déposer par l'évaporation des croûtes cristallines d'acide nitroleucique. La solution chlorhydrique, évaporée à siccité, abandonne à l'alcool chaud du chlorhydrate de leucine, qui cristallise, par le refroidissement, en belles tables rhomboïdales, possédant un éclat nacré,

Enfin, l'identité de cette substance avec la leucine a été vérifiée par l'analyse. L'auteur y a trouvé :

	Expérience.		Théorie.
C........	54,67	C^{12}......	54,96
H........	10,06	H^{13}.......	9,93
Az.......	10,92	Az.......	10,68
O........	24,35	O^{4}........	24,42

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la théorie dynamique de la Chaleur ; par M. William Thomson (1).

Dans ce Mémoire, M. Thomson adopte complétement les idées de MM. Joule et Clausius, et se propose principalement d'en déduire des conséquences applicables aux recherches de M. Regnault sur les forces élastiques et les chaleurs latentes de la vapeur d'eau.

En premier lieu, si l'on applique à un corps quelconque les considérations que M. Clausius a développées dans le cas des gaz, et si l'on représente par M la chaleur latente de dilatation, par N la chaleur spécifique sous volume constant, on obtient aisément l'équation

$$\frac{dM}{dt} - \frac{dN}{dv} = A\frac{dp}{dt}. \qquad (1)$$

En effet, dans les raisonnements de M. Clausius, les propriétés de l'état gazeux n'interviennent que dans l'expression du travail produit par une quantité infiniment petite de chaleur; ce travail a pour expression $\frac{dp}{dt}\,dt\,dv$ dans le cas général, et $\frac{p_0 v_0 \alpha\, dt\, dv}{v}$ dans le cas des gaz.

(1) *Transactions of the royal Society of Edinburgh*, tome XX, page 261.

Deuxièmement, si l'on admet avec M. Clausius l'exactitude du théorème de Carnot, et qu'on applique à un corps quelconque les raisonnements que Carnot et M. Clapeyron ont appliqués aux gaz, on obtient pareillement l'équation

$$\frac{1}{\mu}\,\frac{dp}{dt} = \mathrm{M},$$

μ ayant la même signification que dans le premier Mémoire de M. Thomson sur la puissance motrice de la chaleur. En effet, l'expression générale du travail produit étant toujours $\frac{dp}{dt}\,dv\,dt$, celle de la quantité de chaleur qui pendant l'opération se transporte d'un corps à la température t sur un corps à la température $t - dt$, est $\mathrm{M}dv$; et s'il y a entre ces deux quantités un rapport indépendant de la nature du corps, on doit avoir

$$\text{(II)} \qquad \frac{dp}{dt} = \mu\,\mathrm{M},$$

μ n'étant fonction que de la température.

Ces deux équations conviennent à tous les corps, et il n'y a dans chaque cas particulier qu'à en déduire les conséquences, en attribuant aux quantités qui y entrent les valeurs données par l'expérience.

M. Thomson cherche d'abord à mesurer numériquement la puissance motrice de la chaleur, au moyen des considérations suivantes. Si par une opération du genre de celles qui sont décrites dans les recherches de Carnot et de Clausius, on transporte une quantité infiniment petite de chaleur d'un corps à la température t sur un autre corps à la température $t - dt$, il y a en même temps consommation d'une quantité de chaleur et production d'une quantité de travail qui sont deux infiniment petits du second ordre. Donc, si par une infinité d'opérations de ce genre on transporte d'un corps à l'autre une quantité finie de chaleur, la quantité de chaleur consommée et le travail produit sont

des infiniment petits du premier ordre. Soit dq la quantité de chaleur consommée, le travail produit sera représenté par

$$\frac{1}{A} dq;$$

soit q la quantité totale de chaleur enlevée au corps dont la température est t, $q - dq$ sera la quantité transportée sur le corps dont la température est $t - dt$, et l'on aura, en vertu du théorème de Carnot, une seconde expression du travail produit, savoir :

$$\mu (q - dq) dt.$$

Les deux expressions devant être égales, on pourra poser, en négligeant les infiniment petits du second ordre,

$$dq = A \mu q dt.$$

En répétant encore une infinité de fois la série des opérations précédentes, on transportera une quantité finie de chaleur entre deux corps dont la température diffère d'une quantité finie, et il y aura à la fois production d'un travail fini et consommation d'une quantité finie de chaleur. L'équation différentielle précédente ayant lieu dans chacune des opérations, il sera permis de l'intégrer et l'on en déduira

$$\log q = A \int \mu dt + C.$$

Si S et T sont les températures des deux corps entre lesquels s'effectue le transport de chaleur, H la quantité de chaleur qui est enlevée au premier, et R celle qui est communiquée au deuxième, on aura

$$\log \frac{H}{R} = A \int_T^S \mu dt,$$

d'où

$$R = H e^{-A \int_T^S \mu dt}$$

Il y a donc, en définitive, une quantité de chaleur con-

sommée égale à H — R; cette quantité devant être, d'après le principe de M. Joule, proportionnelle au travail produit, il faut qu'on ait, en désignant ce travail par W,

$$W = \frac{1}{A}(H - R),$$

et par conséquent

$$(A) \qquad W = \frac{1}{A} H \left(1 - e^{-A\int_T^S \mu\, dt} \right).$$

La théorie de Carnot donne

$$(B) \qquad W = H \int_T^S \mu\, dt \ (1).$$

Les deux expressions ne s'accordent pas si la différence S — T est infiniment petite. De là d'importantes modifications aux idées admises depuis Carnot.

L'équation (A) indique que le travail qu'on peut obtenir en enlevant une quantité de chaleur donnée à une source donnée est d'autant plus grande qu'il y a plus de différence entre la température de la source et la température du corps où se dépose la chaleur non consommée; mais cette quantité de travail ne croît pas indéfiniment à mesure que S — T augmente, et tend vers la limite $\frac{H}{A}$. L'équation (B) indiquerait, au contraire, la possibilité d'obtenir une quantité indéfinie de travail, en augmentant la différence S — T.

En prenant pour μ les valeurs précédemment calculées par M. Thomson d'après les expériences de M. Regnault (2),

---

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXV, page 251.

(2) M. Thomson remarque que le principe de la transformation de la chaleur en travail ne saurait faire révoquer en doute l'exactitude des chaleurs latentes de la vapeur aqueuse déterminées par M. Regnault. En effet, dans les expériences de ce physicien, la chaleur passe de la chaudière dans le calorimètre sans produire aucun travail mécanique appréciable. Il en résulte que toute la chaleur absorbée par la vaporisation de l'eau doit être restituée au calorimètre, de quelque manière que s'effectue la condensation.

on peut calculer les quantités de travail que produirait une machine parfaite agissant entre des températures données. En prenant pour température inférieure zéro, et faisant varier la température supérieure de 10 à 230 degrés, M. Thomson a obtenu le tableau suivant :

TEMPÉRATURE		TRAVAIL PRODUIT par une unité de chaleur enlevée à la source (1).	QUANTITÉ de chaleur transformée en travail mécanique.	QUANTITÉ de chaleur perdue (2).
Initiale.	finale			
1°	0°	1,507	0,00356	0,99644
10	0	14,64	0,0346	0,9654
20	0	28,46	0,067	0,933
30	0	41,3	0,098	0,902
40	0	53,4	0,127	0,873
50	0	65,1	0,154	0,846
60	0	75,7	0,179	0,821
70	0	86,1	0,204	0,796
80	0	95,9	0,227	0,773
90	0	105,0	0,248	0,752
100	0	113,8	0,269	0,731
110	0	122,2	0,289	0,711
120	0	130,0	0,308	0,692
130	0	137,7	0,325	0,675
140	0	144,9	0,343	0,657
150	0	151,9	0,359	0,641
160	0	158,7	0,375	0,625
170	0	165,1	0,390	0,610
180	0	171,2	0,404	0,596
190	0	177,3	0,418	0,582
200	0	183,8	0,432	0,568
210	0	188,3	0,445	0,555
220	0	193,6	0,457	0,543
230	0	197,9	0,470	0,530
∞	0	423,5	1,000	0,000

(1) L'unité de travail est le kilogrammètre ; l'unité de chaleur, la quantité de chaleur qui élève de 0 à 1 degré la température de 1 kilogramme d'eau. On a pris pour valeur de l'équivalent mécanique de la chaleur le nombre 423,5.

(2) M. Thomson désigne ainsi la chaleur qui se retrouve à l'état de chaleur à la fin de l'opération, et qui par conséquent est perdue pour l'effet mécanique.

Le reste du Mémoire est consacré à la recherche des lois des chaleurs spécifiques de tous les corps. En ayant égard à l'équation (II), l'équation (I) devient

$$\frac{dN}{dv} = \frac{d\frac{1}{\mu}\frac{dp}{dt}}{dt} - A\frac{dp}{dt},$$

et la chaleur spécifique sous volume constant se trouve ainsi liée d'une manière tout à fait générale à la pression et à la température. Si l'on désigne par K la chaleur spécifique sous pression constante, on a

$$K = M\,dv + N\,dt,$$

pourvu qu'on suppose dv et dt liés par la relation

$$\frac{dp}{dv}dv + \frac{dp}{dt}dt = 0.$$

De là

$$K - N = -M\frac{\frac{dp}{dt}}{\frac{dp}{dv}},$$

et, en mettant pour M sa valeur,

$$K - N = -\frac{\left(\frac{dp}{dt}\right)^2}{\mu\frac{dp}{dv}}.$$

La différence des deux chaleurs spécifiques se trouve ainsi déterminée pour tous les corps.

Si l'on désigne par $\frac{1}{k}$ le coefficient de compressibilité, et par e le coefficient de dilatation, on aura

$$k = -v\frac{dp}{dv}, \quad e = \frac{1}{k}\frac{dp}{dt}.$$

En tenant compte de ces valeurs, on déduit des équa-

tions précédentes,

$$\frac{dN}{dv} = \frac{d.\frac{ke}{\mu}}{dt} - \mathrm{A}ke,$$

$$\mathrm{K} - \mathrm{N} = v\frac{ke^2}{\mu},$$

$$\mathrm{M} = \frac{1}{\mu}ke.$$

Enfin, si θ désigne l'élévation de température produite par une petite compression dv avant que la chaleur dégagée ait eu le temps de se dissiper, on a

$$\theta = \frac{\mathrm{M}dv}{\mathrm{N}} = \frac{1}{\mathrm{N}}\frac{ke}{\mu}dv = \frac{ke}{\mu\mathrm{K} - vke^2}dv.$$

La première de ces expressions de θ montre que si la substance se contracte à mesure que la température s'élève, une compression brusque doit produire un abaissement de température. Le résultat relatif à la glace se trouve ainsi généralisé.

Sur le passage de la Chaleur rayonnante à travers les cristaux; par M. Knoblauch (1).

On sait que dans ses premières recherches sur la chaleur rayonnante, M. Melloni a examiné si le pouvoir absorbant du quartz et du spath était le même dans toutes les directions, et qu'il n'a pas trouvé de différence appréciable entre la direction parallèle à l'axe et la direction perpendiculaire (2). Plus tard, ce résultat négatif a été confirmé par les expériences de M. Knoblauch, relatives aux mêmes substances (3), et l'on a pu croire qu'il était général. Néanmoins, en considérant l'ensemble des propriétés des cristaux, il était bien difficile de penser que l'influence de la

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXXV, page 169, mars 1852.
(2) *Annales de Chimie et de Physique*, tome LIII.
(3) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXIV, page 183.

direction fût insensible dans le phénomène de la transmission de la chaleur; mais l'analogie de la lumière et de la chaleur rayonnante devait conduire à rechercher cette influence dans les cristaux où l'absorption de la lumière paraît dépendre de la direction, c'est-à-dire dans les cristaux colorés et peu transparents plutôt que dans les cristaux limpides et incolores, tels que le spath et le cristal de roche. Tel a été l'objet des nouvelles expériences de M. Knoblauch.

Un quartz coloré en brun et une tourmaline ont été les deux cristaux étudiés par ce physicien (1). Ils ont été taillés en forme de cubes ayant deux de leurs faces perpendiculaires à l'axe de cristallisation, et les quatre autres parallèles; placés sur le trajet d'un faisceau de chaleur solaire, ils en ont absorbé des proportions notablement différentes, suivant que la transmission s'est faite parallèlement ou perpendiculairement à l'axe.

L'inégalité d'absorption s'est ainsi trouvée démontrée; mais, afin de mieux analyser le phénomène, M. Knoblauch a étudié la transmission de la chaleur polarisée.

Les rayons solaires, réfléchis horizontalement par un héliostat, étaient polarisés par un prisme de Nichol, et reçus ensuite sur le cristal à étudier. On comparait d'abord la transmission suivant l'axe et suivant une direction perpendiculaire à l'axe, le plan de polarisation étant parallèle à la section principale; puis on répétait cette comparaison après avoir fait tourner le prisme de Nichol de façon que le plan de polarisation fût perpendiculaire à la section principale, lorsque la transmission avait lieu perpendiculairement à l'axe. Les proportions de chaleur transmises parallèlement et perpendiculairement à l'axe furent les mêmes dans le premier cas; elles furent très-différentes dans le

(1) M. Knoblauch a fait aussi des expériences sur le béryl, mais elles sont moins rigoureuses que les autres, à cause du défaut d'homogénéité de l'échantillon de béryl examiné.

second. Ainsi la chaleur polarisée parallèlement à la section principale est également transmise par le quartz brun et par la tourmaline dans une direction parallèle et dans une direction perpendiculaire à l'axe. Au contraire, la chaleur polarisée perpendiculairement à la section principale, et transmise perpendiculairement à l'axe, est transmise en moindre proportion que la chaleur transmise suivant l'axe, dans le cas du quartz brun, et en plus grande proportion dans le cas de la tourmaline. Le rapport des deux transmissions est de 73 à 100 pour le quartz brun, et de 219 à 100 pour la tourmaline.

M. Knoblauch n'a pas négligé de s'assurer que la proportion de chaleur transmise suivant l'axe était toujours la même, quelle que fût la situation du plan de polarisation.

Enfin il a examiné si la composition et les propriétés de la chaleur transmise par les cristaux, dans diverses directions, offraient des différences appréciables. A cet effet, il a étudié l'action de divers milieux transparents sur les rayons transmis par un cristal parallèlement et perpendiculairement à son axe. Les expériences relatives au quartz brun et à la tourmaline l'ont conduit aux résultats suivants :

1°. Les propriétés de la chaleur transmise suivant l'axe demeurent les mêmes, quelle que soit la position du plan primitif de polarisation.

2°. La chaleur polarisée dans la section principale, et transmise parallèlement ou perpendiculairement à l'axe, a les mêmes propriétés dans les deux cas.

3°. La chaleur polarisée perpendiculairement à la section principale, et transmise perpendiculairement à l'axe, a des propriétés et par suite une composition différente de celle de la chaleur transmise dans la direction de l'axe.

Quelques expériences sur la dichroïte, dont M. Knoblauch ne fait pas connaître les détails, ont donné des résultats analogues.

Expériences sur la répulsion des corps diamagnétiques sur les Aimants; par M. Reich (1).

Note lue à la Société royale des Sciences de Saxe, le 18 mai 1847.

Quelque temps après la découverte du diamagnétisme, M. Reich eut l'idée d'appliquer à l'étude des actions diamagnétiques la balance de torsion, au moyen de laquelle il avait déterminé la densité moyenne de la terre. L'extrême sensibilité de cette balance la rendait très-propre à ce genre de recherches, mais il est à regretter que M. Reich se soit borné à quelques expériences trop peu nombreuses pour qu'il soit possible d'en rien conclure au sujet des lois exactes des actions diamagnétiques. Aussi n'est-ce pas par le nombre et la précision des résultats numériques que les recherches de M. Reich sont intéressantes, c'est par la découverte d'un fait capital pour la théorie du diamagnétisme. Voici en quoi il consiste :

Les deux pôles d'un aimant repoussent également une sphère de bismuth ou de toute autre matière diamagnétique; mais si l'on recourbe l'aimant en fer à cheval et qu'on place ses deux pôles à égale distance de la sphère, et du même côté, la répulsion est insensible. Il en est de même si l'on approche de la sphère, toujours du même côté et à la même distance, les deux pôles opposés de deux aimants égaux. Il résulte de là que les actions répulsives qu'exercent les deux pôles d'un aimant sur le bismuth ne s'ajoutent pas plus que les actions attractives que ces deux pôles exercent sur le fer, et l'on est ainsi nécessairement conduit à supposer que le premier effet du magnétisme sur le bismuth est d'y développer par influence une polarité qui produit ensuite la répulsion. Si deux pôles contraires tendent à exercer des influences opposées, le bismuth n'acquiert aucune polarité, et demeure insensible à l'action du magnétisme, absolument comme un corps magnétique dans des circonstances analogues.

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXIII, page 60.

OBSERVATIONS MÉTÉOROLOGIQUES. — JUILLET 1852.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
1	760,55	+16,8		760,68	+19,3		760,82	+19,6		763,47	+14,1		+20,4	+13,9	Couvert	O.
2	761,27	+19,2		762,86	+21,3		762,30	+22,6		762,09	+18,5		+23,5	+ 9,5	Nuageux	S. O.
3	762,19	+22,6		761,64	+24,0		760,90	+25,2		760,46	+22,0		+25,9	+12,6	Beau	E. N. E.
4	759,09	+25,4		758,48	+28,2		758,51	+29,3		757,00	+25,2		+29,5	+14,5	Beau	S.
5	756,09	+28,8		754,86	+29,6		753,82	+30,2		752,25	+26,4		+31,2	+17,9	Beau	E.
6	750,41	+27,6		750,52	+30,7		750,32	+31,4		751,03	+26,8		+32,3	+20,7	Beau	E.
7	752,48	+25,3		752,89	+27,2		752,74	+27,4		754,10	+23,3		+28,4	+20,4	Beau	E. N. E.
8	755,52	+23,7		755,15	+26,1		755,00	+27,5		755,83	+21,5		+27,5	+17,7	Beau	E. N. E.
9	755,61	+26,4		755,52	+29,3		755,23	+29,3		755,71	+26,7		+31,1	+17,5	Beau	E.
10	757,01	+27,0		756,77	+30,7		756,19	+31,8		757,32	+24,0		+33,5	+19,5	Très-nuageux	E. N. E.
11	758,21	+25,0		757,63	+29,4		756,91	+30,3		757,12	+24,0		+31,0	+19,5	Vapeurs	N.
12	757,29	+24,9		756,56	+30,3		755,81	+31,7		756,67	+26,0		+32,5	+19,4	Beau	N. N. E.
13	756,67	+29,5		756,20	+32,2		755,61	+32,0		756,34	+24,4		+33,8	+20,0	Beau	E.
14	756,01	+28,5		755,28	+32,8		754,42	+32,0		755,17	+25,7		+34,2	+19,4	Beau	S. S. E.
15	755,60	+30,0		755,58	+30,3		756,00	+26,8		755,62	+24,1		+34,2	+19,5	Orage au N.-O.; couv.	S. S. O.
16	754,11	+28,4		753,20	+32,2		751,88	+33,9		752,22	+26,8		+35,1	+20,4	Couvert au Sud	S.
17	752,24	+22,7		753,07	+25,7		752,00	+19,6		753,24	+17,7		+27,6	+21,6	Couvert	O. S. O.
18	754,23	+19,7		754,54	+22,0		754,31	+23,3		756,25	+17,2		+23,5	+17,7	Couvert	O.
19	758,13	+21,4		758,21	+25,0		758,45	+24,4		758,56	+21,0		+25,7	+13,8	Très-nuageux	S. S. O.
20	759,15	+21,4		758,45	+24,4		757,43	+27,5		756,86	+22,8		+27,8	+18,6	Très-nuageux	S. O.
21	756,38	+23,2		756,86	+25,8		757,25	+25,5		759,28	+20,2		+26,3	+18,1	Presque couvert	N. O.
22	760,79	+18,2		760,39	+22,7		760,25	+21,6		760,59	+19,1		+22,7	+13,9	Presque couvert	O.
23	760,08	+22,3		759,14	+24,3		757,78	+25,3		756,86	+21,6		+25,3	+13,3	Nuageux	E.
24	753,74	+23,0		752,54	+25,2		751,68	+26,7		751,88	+20,1		+27,2	+16,7	Presque couvert	E.
25	751,23	+20,2		750,40	+22,7		750,04	+20,6		750,89	+18,4		+22,7	+16,9	Couvert	S. S. O.
26	751,10	+21,0		751,01	+22,1		750,83	+22,2		752,23	+17,5		+22,6	+17,0	Couvert	O.
27	753,43	+17,6		753,68	+19,8		753,11	+22,6		753,67	+19,6		+23,4	+16,0	Couvert	O. S. O.
28	754,25	+20,2		753,89	+23,0		753,31	+24,6		755,33	+20,3		+25,1	+16,3	Nuageux	N. E.
29	755,62	+18,9		755,20	+21,0		754,25	+23,2		754,91	+18,7		+23,9	+16,9	Très-nuageux	N.
30	756,06	+20,8		756,00	+25,1		755,97	+25,9		757,12	+21,5		+26,3	+16,7	Nuageux	N.
31	758,73	+19,9		758,15	+24,6		757,42	+26,4		758,28	+21,9		+26,8	+16,6	Beau	N. O.
1	757,22	+24,8		756,94	+26,6		756,58	+27,4		756,93	+22,9		+28,3	+16,4	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	756,16	+25,2		755,67	+28,4		754,88	+28,2		755,81	+23,0		+30,5	+18,9	... Moy. du 11 au 20	Cour. 3,548
3	755,38	+20,5		755,21	+23,3		754,72	+24,1		755,55	+19,9		+24,8	+16,2	... Moy. du 21 au 31	Terr. 3,350
	756,30	+23,2		755,92	+26,0		755,37	+26,5		756,08	+21,8		+27,8	+17,2	... Moyenne du mois......	+ 22°,5

DU ROLE ÉLECTROCHIMIQUE DE L'OXYGÈNE ;

PAR M. VIARD,

Chargé du Cours de Physique à la Faculté des Sciences de Grenoble.

Dès 1801, une année seulement après la découverte de la pile, Pepys avait démontré que lorsqu'une pile était placée dans l'air, il y avait absorption d'oxygène, et que le courant tendait à s'arrêter lorsqu'il ne restait plus que de l'azote.

Plus tard, MM. Biot et Cuvier, M. de la Rive, M. Joule, M. Adie ont successivement montré cette même influence de l'oxygène.

Ce genre d'expériences peut être considéré comme ayant été une des bases principales de la théorie électrochimique, et pendant longtemps on supposa que l'oxygène agissait par sa présence sur la lame positive en y déterminant l'oxydation.

Cependant, M. Grove ayant fait voir que dans une pile à gaz on pourrait remplacer la lame de platine placée dans l'hydrogène par une lame de zinc, sans que l'absorption de l'oxygène sur l'autre lame de platine cessât d'avoir lieu, il fallut déjà admettre que l'oxygène pourrait jouer un autre rôle que celui qu'on lui assignait. M. Adie, dans le *Edinburgh new-philosophical Magazine*, janv. et octobre 1848, et le *Philosophical Magazine*, 3e volume, est revenu avec encore plus de force sur les mêmes faits, et il a cherché à montrer que, contrairement à l'opinion reçue, l'oxygène n'agissait que par sa présence sur la lame négative. Au milieu d'expériences que j'aurai plus tard l'occasion de rappeler, il cite cette expérience remarquable, que lorsqu'on oppose une lame de zinc entièrement baignée dans un électrolyte à une lame de zinc partiellement en contact avec l'oxygène, c'est la lame oxygénée, et non l'autre, qui est négative.

Telles sont les principales expériences que je connais, qui tendent à montrer le rôle de l'oxygène dans les piles d'une manière nette.

Indépendamment des faits que je viens de citer, et de quelques autres dont je parlerai dans le cours de ce Mémoire, on trouve encore dans les Mémoires de MM. Porret, Marianini, OErsted, Sturgeon, de la Rive, Becquerel, Faraday, Vorsselman de Heer, Poggendorff, Ed. Becquerel, Schroder, Adie, Beetz, etc., beaucoup d'autres phénomènes où intervient certainement l'oxygène. J'ai fait un grand nombre d'expériences sur les effets de l'agitation des lames plongées dans les liquides, de l'élévation de température de l'une des lames, de l'ébullition des liquides, de l'exposition à l'air de l'une ou l'autre des lames ou de toutes les deux à la fois. Presque tous ces phénomènes changent avec la nature des liquides et des lames, et par suite, ils me paraissent ne pouvoir servir en rien à mettre en évidence le rôle électrochimique de l'oxygène.

C'est surtout en réfléchissant à la manière variée dont se présentent ces phénomènes, que l'on voit combien sont insuffisantes les expériences sur lesquelles on pourrait chercher à baser leurs explications, et dès lors on comprend pourquoi j'ai cru devoir répéter tant de fois, sur des métaux et des électrolytes différents, les expériences fondamentales qui montrent le mode d'action des gaz sur les électrolytes.

Comme liquides, j'ai employé :

L'eau, les sulfates de potasse, de soude, de magnésie, de zinc, l'acide sulfurique, le sulfate de cuivre, le chlorure de sodium et l'acide chlorhydrique;

Comme métaux, le zinc, le fer, le cuivre et l'argent, le platine et l'amalgame de potassium.

Et comme dans toutes les expériences du genre de celles que j'ai citées dans ce Mémoire, j'ai toujours obtenu des

résultats analogues sans rencontrer une seule exception, je pense que la loi à laquelle elles conduisent est générale.

§ I[er]. — *Des courants qui se produisent lorsque deux lames métalliques de même nature sont plongées dans un même électrolyte, en présence de quantités différentes d'oxygène.*

Les courants que j'ai tout d'abord étudiés sont ceux qui se produisent lorsque deux lames de même nature sont plongées dans deux portions d'un même électrolyte qui diffèrent entre elles par la quantité d'oxygène dissous.

L'appareil que j'ai employé, *fig.* 1, *Pl. II*, consiste en deux tubes ouverts à leur partie supérieure, fermés par des morceaux de vessie à leur partie inférieure, et soutenus par un même bouchon dans l'intérieur d'un vase en verre. Le vase est rempli de l'électrolyte sur lequel on veut opérer, les deux tubes sont aussi remplis du même liquide; mais la portion qui est versée dans l'un des tubes diffère de la portion versée dans l'autre, par la quantité d'oxygène ou d'air qu'elle tient en solution. On plonge dans les deux tubes deux lames de même nature liées avec un galvanomètre, et on observe la déviation de l'aiguille.

Malheureusement, en employant le même électrolyte, des lames de même nature on n'obtient pas toujours des déviations dirigées dans le même sens. L'ensemble des expériences semble indiquer que la présence de l'oxygène sur une lame la rend négative; mais les expériences contraires, quoiqu'en petit nombre, jettent du doute sur la conclusion que l'on est tenté de tirer.

Examinons donc les causes qui peuvent faire varier les résultats.

Quelque soin que l'on apporte à la préparation des lames, soit qu'on les nettoie par les procédés chimiques, soit qu'on mette à nu de nouvelles couches de métal en les frottant avec du papier de verre, du papier à l'émeri, de la silice

ou du noir de fumée, et j'ai successivement employé ces divers procédés, il m'a paru impossible d'obtenir des lames qui, plongées en même temps dans le même liquide, ne donnassent aucun mouvement à l'aiguille du galvanomètre. La pureté des acides, la purification des matières qui servent à la préparation mécanique des lames, permettent quelquefois d'approcher de ce point, mais il y a beaucoup de cas où les lames sont fortement hétérogènes.

MM. Poggendorff, Lenz, Saweljew, Schröder, du Bois-Reymond et beaucoup d'autres ont rencontré ce genre de difficulté.

Cette hétérogénéité, qui se présente presque constamment, était évidemment, dans mes premières expériences, une cause perturbatrice des plus importantes; je crois être parvenu à m'en rendre indépendant en réunissant au premier appareil un second appareil aussi semblable à lui que possible, et renfermant dans ses tubes le même électrolyte au même degré d'oxygénation; car alors l'influence de l'hétérogénéité des lames peut à chaque instant être reconnue, *fig.* 2.

Désignons par A l'appareil où les deux tubes renferment le même liquide au même degré d'oxygénation, de l'eau bouillie par exemple; par B l'appareil où les deux tubes renferment le même liquide à deux degrés d'oxygénation différents de l'eau bouillie et de l'eau aérée.

Si, par exemple, en plongeant deux lames de cuivre dans l'appareil A, je vois l'aiguille du galvanomètre dévier de 10 degrés à droite, et m'annoncer ainsi que la lame de droite est négative par rapport à la lame de gauche; si, retirant les deux lames de l'appareil A et les plongeant dans l'appareil B, qui ne diffère du premier qu'en ce que le tube de droite, au lieu de renfermer de l'eau bouillie, renferme de l'eau aérée, j'observe une déviation de 56 degrés encore à droite; si, répétant alternativement ces deux expériences, je vois la déviation toujours diminuer lorsque je passe de

l'appareil B à l'appareil A, et toujours augmenter dans le cas contraire, il me sera permis de conclure qu'indépendamment de l'hétérogénéité primitive des lames et des altérations qu'elles ont subies dans les liquides, la présence de l'oxygène sur l'une d'elles la rend négative. Et ce résultat deviendra encore plus évident, si, tournant l'appareil B de manière à ce que l'eau aérée soit à gauche et l'eau bouillie à droite, j'observe une déviation de 40 degrés à gauche par exemple, la déviation étant toujours de 10 à 12 degrés à droite dans l'appareil A à eau bouillie.

Dans le cas d'une préparation des plus imparfaites, j'ai pu obtenir avec l'appareil A une déviation de 50 degrés à droite; avec l'appareil B, lorsque l'eau aérée était à droite, une déviation de 80 degrés; avec l'appareil B, lorsque l'eau aérée était à gauche, une déviation de 10 degrés encore à droite, la lame de droite étant ainsi toujours négative, quelle que fût la position de l'eau aérée relativement à l'eau bouillie. Mais le résultat de la troisième expérience, qui, en nous montrant une lame de cuivre dans l'eau aérée positive, par rapport à une autre lame de même nature, plongée dans l'eau bouillie, aurait, dans une série d'expériences simples, jeté une grande incertitude sur le résultat de la deuxième et de la première, se montre évidemment, par son rapprochement de la première, comme le résultat de l'hétérogénéité des lames; et, en comparant les déviations, on voit facilement que ces expériences confirment le principe général dont j'ai entrepris la démonstration, à savoir, que lorsque deux lames quelconques sont en présence dans un même électrolyte, l'augmentation de la quantité d'oxygène, du côté de l'une d'elles, tend à rendre cette lame plus négative ou moins positive.

La cause d'incertitude dont je viens de parler n'est pas la seule que l'on ait à craindre.

Lorsque deux lames métalliques ont été plongées dans l'un des appareils, la partie des lames qui n'a pas été

mouillée, et la partie qui s'est trouvée à la séparation du liquide et de l'air, ne sont pas dans les mêmes conditions que les parties qui ont été baignées par le liquide.

L'expérience prouve qu'en passant d'une opération à une autre, on peut obtenir des déviations fort différentes, suivant que ces parties sont hors du liquide ou dans le liquide ; or, on n'est jamais sûr d'opérer toujours dans les mêmes circonstances, même en employant des tubes amenés exactement à la même longueur.

Cette cause d'erreur, que M. du Bois-Reymond a rencontrée, disparaît en grande partie, en enduisant les fils ou les lames, dans une certaine partie de leur longueur, d'une substance non conductrice. J'ai généralement employé de la glu ou de la gomme-laque ; et l'expérience m'ayant prouvé qu'un fil de cuivre entièrement couvert de glu ou de gomme-laque, et un fil de zinc, plongés dans l'eau acidulée, ne déviaient pas l'aiguille du plus sensible de mes galvanomètres, je pense que la présence de ces substances, sur une certaine longueur des fils ou des tiges des lames employées, ne peut guère produire de nouvelles causes de courant.

J'ai d'abord opéré avec de simples tubes de verre de 12 millimètres de largeur et de 1 décimètre de longueur. Mais, dans ces derniers temps, j'ai répété quelques expériences avec deux séries de quatre vases poreux neufs, tels qu'on les emploie dans les piles de Bunsen, après les avoir fait bouillir pendant longtemps dans l'eau pure.

Et par suite, comme électrodes, j'ai successivement employé des fils, des lames de 6 centimètres carrés, et enfin des lames de 30 à 40 centimètres carrés.

Dans le cours de ces recherches, où j'ai eu à observer des courants d'intensités très-diverses, je me suis servi de plusieurs galvanomètres. L'un des plus sensibles avait 1800 tours, un autre en avait 3000. Je faisais varier leur sensibilité dans des limites très-étendues, tantôt avec un

simple aimant, comme M. Melloni, tantôt avec le petit compas à aimants, que M. Ruhmkorff joint à ses galvanomètres. Et je suis quelquefois parvenu à rendre le système des aiguilles assez astatique pour qu'elles missent 120 secondes à faire une oscillation complète.

Lorsqu'on retire les lames de l'un des appareils pour les plonger dans l'autre, il faut opérer rapidement, éviter autant que possible l'agitation dont les effets viendraient s'ajouter au phénomène étudié. Avec un peu d'habitude, en n'employant que des fils très-fins et bien recuits, pour lier les électrodes au galvanomètre, on évite en grande partie cette cause d'erreur, qui d'ailleurs tend à disparaître lorsqu'au lieu d'observer les déviations initiales, on observe celles qui existent deux ou trois minutes après l'immersion.

Il est nécessaire, pour pouvoir comparer les résultats, dans certains cas, d'apporter la plus grande régularité dans l'expérimentation, d'observer, à des intervalles de temps égaux, à partir de chaque immersion. Dans la plus grande partie de ces recherches, je faisais une nouvelle expérience de quatre minutes en quatre minutes, et je notais les déviations à la fin de la deuxième, de la troisième et de la quatrième. Le temps était indiqué par un compteur à secondes.

Enfin, il est bon, en commençant chaque série d'expériences, d'introduire les mêmes liquides dans les deux appareils, pour s'assurer s'ils donnent les mêmes déviations dans les mêmes circonstances.

Afin d'obtenir des dissolutions exactement au même point de saturation et à des états d'oxygénation différents, je faisais d'abord bouillir mes liquides; j'en enfermais une partie dans un flacon à l'émeri, et j'abandonnais le reste pendant un jour ou deux au contact de l'air.

Dans les tableaux où les résultats de mes expériences ont été consignés, j'indiquerai par la lettre *b* que les deux tubes de l'appareil renferment du liquide bouilli, par *a*

qu'ils renferment du liquide aéré, par *ba* que le liquide bouilli est à gauche et le liquide aéré à droite, par *ab* la disposition contraire.

Le signe + exprime que la lame de droite est négative, et le signe — qu'elle est positive.

Fils de zinc amalgamé. (Eau pure.)

ba	*ab*	*ba*	*ba*	*ab*	*ba*
+ 25,0	— 19,7	+ 19,7	+ 21,5	— 23,2	+ 16,0
+ 24,0	— 18,7	+ 19,7	+ 20,5	— 23,0	+ 15,5
+ 23,5	— 18,2	+ 19,5	+ 19,7	— 22,7	+ 15,0
b	*b*		*a*	*a*	
+ 0,2	0		+ 0,8	— 1,5	
0	0		+ 0,5	— 1,4	
0	0		+ 0,2	— 1,3	
ba	*ab*		*ba*	*ab*	
+ 24,5	— 19,2		+ 20,5	— 23,0	
+ 23,0	— 18,0		+ 19,2	— 22,5	
+ 23,0	— 17,8		+ 18,7	— 22,2	
b	*b*		*a*	*a*	
+ 0,5	— 0,2		+ 1,0	— 1,8	
+ 0,2	0		+ 0,5	— 1,5	
+ 0,2	0		+ 0,2	— 1,5	
ba	*ab*		*ba*	*ab*	
+ 24,0	— 18,0		+ 20,0	— 23,0	
+ 23,0	— 17,0		+ 19,0	— 22,2	
+ 22,5	— 16,5		+ 18,0	— 22,0	
b	*b*		*a*	*a*	
+ 1,0	— 0,2		+ 1,2	— 2,5	
+ 0,8	0		+ 0,5	— 2,2	
+ 0,5	0		+ 0,5	— 2,0	

Solution de sel marin.

ZINC.	FER.	CUIVRE.	ARGENT.
ba	*ab*	*ab*	*ba*
+ 32,0	— 27,0	— 30,0	+ 22,0
+ 31,0	— 26,0	— 28,0	+ 21,0
+ 30,5	— 25,2	— 27,5	+ 20,0
a	*b*	*b*	*a*
+ 2,0	— 3,0	— 3,0	+ 3,0
+ 1,5	— 2,7	— 2,5	+ 2,5
+ 1,0	— 2,0	— 2,5	+ 2,0
ba	*ab*	*ab*	*ba*
+ 30,5	— 285	— 29,5	+ 21,0
+ 29,5	— 27,0	— 28,0	+ 20,0
+ 28,5	— 26,4	— 27,0	+ 19,2
a	*b*	*b*	*a*
+ 2,5	— 4,2	— 3,5	+ 2,5
+ 2,0	— 3,6	— 3,0	+ 2,2
+ 1,5	— 2,9	— 2,8	+ 1,8
ab	*ba*	*ba*	*ab*
— 30,0	— 25,0	+ 25,7	— 19,0
— 30,0	— 24,0	+ 26,0	— 18,8
— 30,0	— 23,7	+ 26,0	— 18,8

J'ai encore obtenu beaucoup d'autres séries ; mais comme es se présentent identiquement sous la même forme que précédentes, je m'abstiendrai de les publier ; j'indique- seulement l'ensemble des expériences faites, dans le leau suivant :

...x ...és.	ÉLECTROLYTES.								
...	OH	SO^4K	SO^4N	SO^4Mg	SO^4Zn	SO^4H	ChN	ChB	
...	OH	SO^4K	SO^4Mg	ChE	ChB				
e..	OH	SO^4K	SO^4N	SO^4Mg	SO^4Zn	SO^4H	SO^4Cu	ChN	ChB
t..	OH	SO^4K	SO^4H	SO^4Cu	ChN	ChB			

Les expériences sur le zinc ont été faites soit avec du zinc distillé, soit avec du zinc amalgamé.

J'ai pendant longtemps échoué dans mes essais avec le fer. Je me servais de fil de fer ordinaire que je nettoyais avec du papier à l'émeri; mais alors l'aiguille faisait souvent des sauts brusques qui rendaient les observations fort irrégulières. Ce n'est qu'en substituant aux fils de fer des aiguilles d'acier parfaitement polies, telles qu'on les emploie pour tricoter, que je suis parvenu à régulariser les résultats.

J'ai quelquefois opéré avec des fils de cuivre; mais le plus souvent j'ai fait usage de lames de cuivre planées au marteau.

Mes lames d'argent avaient été réduites du chlorure par la potasse, et devaient être regardées comme très-pures.

Les lames d'argent, comme les lames de cuivre, étaient nettoyées avec du papier à l'émeri.

Les séries que j'ai obtenues montrent d'une manière bien nette le rôle de l'oxygène.

Ainsi, par exemple, si nous considérons les résultats obtenus avec le zinc et l'eau, nous voyons que lorsque les fils étaient plongés dans l'eau bouillie, les déviations étaient à peu près nulles; que lorsque l'eau aérée remplaçait à droite l'eau bouillie, la déviation annonçait que le fil de droite était devenu négatif, et que lorsque l'eau aérée était à gauche, le sens de la déviation était changé.

Quand les deux fils étaient plongés dans l'eau aérée, la déviation était encore à peu près nulle; mais le remplacement de l'eau aérée par l'eau bouillie successivement sur chaque lame avait pour effet de rendre ces lames positives.

Les autres tableaux étendent les mêmes résultats à d'autres métaux et à d'autres électrolytes.

Au lieu d'opérer par la méthode précédente, j'ai souvent employé une autre méthode, moins sûre peut-être, mais qui

cependant, employée avec soin, ne peut laisser aucun doute sur le mode d'action de l'oxygène.

Je recouvre d'éprouvettes deux lames aussi identiques que possible, *fig.* 3, je remplis d'un même électrolyte et ces éprouvettes et le vase qui leur sert de récipient, et enfin je fais passer de l'oxygène du côté de l'une d'elles. J'observe ensuite le courant. Le résultat des expériences a été conforme aux précédentes. Mais, je le répète, l'expérience demande à être conduite avec le plus grand soin. Il faut éviter l'oxydation à la surface extérieure de l'électrolyte en scellant avec de la gomme-laque les tiges extérieures des lames dans des tubes de verre, remplir d'abord l'appareil de liquide privé d'air par l'ébullition, s'assurer de l'égalité des lames avant d'introduire l'oxygène, et enfin, dans toutes les observations, se mettre en garde contre les effets de l'agitation.

Pour embrasser tous les métaux dans mes recherches, j'ai voulu savoir quelle serait l'influence de l'oxygène, d'un côté sur le potassium, de l'autre sur le platine.

La propriété qu'a le potassium de décomposer l'eau rapidement, m'ôtait toute idée d'employer le potassium pur; je n'ai pu opérer que sur de l'amalgame de potassium.

Au fond de deux larges tubes effilés à leur partie inférieure, je soudai deux fils de platine dont je recourbai en cercle la partie supérieure. Je formai un amalgame de potassium avec du mercure distillé et une très-petite quantité de potassium, et en versai la moitié dans chacun des tubes. Je remplis d'abord les deux tubes d'eau bouillie; je joignis les deux fils au galvanomètre et réunis les deux liquides au moyen d'une espèce de siphon plein d'eau, fermé à ses deux extrémités par des membranes. Je n'observai d'abord qu'un courant assez faible. Mais lorsque j'eus placé dans l'un des tubes de l'eau bouillie, et dans l'autre de l'eau aérée, je reconnus encore que la présence de l'oxygène

rendait l'amalgame négatif. L'expérience réussit également lorsque je remplaçai l'eau par le sel marin.

C'est encore à la même conséquence que j'ai été conduit avec le platine; mais mes premières expériences, faites avec l'appareil qui avait servi pour le zinc, le fer, le cuivre, m'ayant laissé dans l'incertitude, j'ai opéré sur des lames de platine beaucoup plus grandes, et j'ai en même temps cherché à éviter tout contact entre les lames de platine et les membranes. Les lames que j'employais avaient 20 centimètres carrés de surface; elles étaient unies au galvanomètre au moyen de fils de platine extrêmement fins. Les lames et les fils étaient traités à chaud par l'acide azotique, par l'acide sulfurique concentré, par l'acide sulfurique étendu, et enfin lavées à plusieurs reprises dans l'eau. Je me servais de deux couples de bocaux assez larges pour renfermer complétement les lames. Dans le premier couple, les deux verres renfermaient l'électrolyte au même degré d'oxygénation, bouilli ou aéré; dans le second, l'un des vases renfermait le liquide bouilli, et l'autre le liquide aéré. Lorsque les deux lames étaient plongées dans le premier, et qu'on venait à établir une communication entre les liquides par un large siphon terminé par des membranes, ou plutôt par une petite cuvette portant deux tubes verticaux fermés par des membranes, *fig.* 4, l'aiguille restait à peu près stationnaire. Lorsque du premier couple on passait au second, l'aiguille était fortement déviée, et cette déviation initiale, quoiqu'elle s'affaiblît rapidement, indiquait encore avec netteté que la présence de l'oxygène rendait la lame négative. Ces expériences réussissent facilement avec le sel marin et l'acide sulfurique.

Il est probable qu'en opérant avec du platine platiné, on en obtiendrait des courants plus puissants et toujours de même sens, car M. Beetz a observé dans l'acide sulfurique étendu les courants produits par deux lames de platine pla-

tinées, dont l'une était placée dans l'oxygène, et même d'une manière assez nette pour pouvoir en déduire la force électromotrice. (*Annales de Poggendorff*, tome LXX.)

Tous les courants dont nous venons de parler s'expliquent très-bien dans les idées de Faraday. Si, par exemple, nous opposons dans l'eau, d'un côté une lame de cuivre nue, de l'autre une lame de cuivre recouverte d'oxygène, toutes deux réunies par un fil conducteur, sous l'influence réunie de la première lame de cuivre et de l'oxygène qui recouvre la seconde, certaines particules de l'électrolyte se polarisent, *fig.* 5, c'est-à-dire se dirigent et présentent à leurs extrémités des électricités contraires; puis les différentes molécules polarisées réagissent entre elles et sur les autres molécules du circuit, et il se produit un état général de polarisation qui va toujours en augmentant. C'est identiquement ce qui se passerait dans un circuit complet qui serait formé par deux petits aimants *a* et *a'* et deux morceaux de fer doux *b* et *b'*, *fig.* 6. Enfin, lorsque la polarisation est arrivée à un certain degré, il y a passage de l'électricité de chaque molécule à la molécule suivante dans tout le circuit, et en même temps le cuivre se combine avec l'oxygène de la première molécule d'eau, l'hydrogène de la première molécule d'eau avec l'oxygène de la seconde, etc., et finalement l'hydrogène de la dernière molécule d'eau avec une molécule d'oxygène libre. J'insisterai sur ce principe, que la polarisation est antérieure au courant, à toute décomposition chimique; c'est le résultat de l'affinité chimique, puis de la réaction mutuelle des particules polarisées. Il y a production d'effets de tension avant toute décomposition et toute combinaison chimique.

Ainsi, dans mon opinion, l'oxygène agit dans la pile par son affinité pour l'hydrogène de l'eau. Seul, il ne produirait pas d'action, mais la séparation des éléments de l'eau s'effectue sous l'action simultanée de l'oxygène libre sur l'hydrogène et du métal sur l'oxygène de l'eau.

l'hydrogène viendrait se joindre à celle dù zinc pour l'oxygène.

Quand l'eau, au lieu d'être pure, renferme en solution du sulfate de potasse, du sulfate de zinc, de l'acide sulfurique, des chlorures ou de l'acide chlorhydrique, les actions sont analogues. Un courant observable correspond à la formation de sulfate et d'oxyde, ou de chlorure et d'oxyde sur la lame non aérée, et sur la lame aérée la formation de potasse, de soude, d'oxyde de zinc, d'eau, *fig.* 5.

En même temps, la lame aérée est le siége de courants superficiels de même nature.

Tous les corps ainsi formés tendent bien à réagir les uns sur les autres, mais on peut cependant en reconnaître encore la formation, comme nous le verrons dans un autre Mémoire.

§ II. — *De l'influence exercée par l'oxygène dans les piles formées par deux métaux différents.*

Je me propose maintenant d'examiner l'influence de l'oxygène dans les piles formées par deux métaux différents.

Je démontrerai tout d'abord que, dans un élément simple, l'intensité du courant augmente avec la quantité d'oxygène dissous.

Les expériences se faisaient avec des liquides aérés et des liquides privés d'air par l'ébullition. La disposition des expériences était la même que dans la série précédente ; seulement les tubes ne portaient pas de vessie, et les lames reposaient directement au fond des vases. Dans l'un des appareils on plaçait du liquide aéré, dans l'autre du liquide bouilli.

Je ne citerai ici que quelques-unes des séries que j'ai obtenues. Ce sont celles qui correspondent au sel marin :

ZINC ET FER.	FER ET CUIVRE.	CUIVRE et ARGENT.	ARGENT et PLATINE.
a	*a*	*b*	*a*
40,9	28,0	30,0	39,0
40,4	27,0	28,5	37,0
40,0	26,5	28,0	36,1
b	*b*	*a*	*b*
32,7	19,9	45,0	10,2
32,3	19,3	44,5	10,0
31,9	18,7	44,0	9,8
a	*a*	*b*	*a*
40,5	27,5	30,2	39,3
40,1	26,8	29,0	37,4
39,8	26,2	28,	36,5
b	*b*	*a*	*b*
32,5	22,5	44,5	10,0
32,5	22,1	44,0	10,0
31,6	21,4	43,2	9,9

On voit évidemment par ce tableau que, pour ces quatre éléments, l'intensité du courant augmente avec la quantité d'oxygène dissous.

J'ai beaucoup varié les lames et les liquides, ainsi qu'on peut le voir dans le tableau qui suit : toujours les résultats se sont présentés de la même manière. Il n'y a eu d'exception que lorsque les piles à zinc ou à fer ont été en présence de l'acide sulfurique étendu, ce que l'abondant dégagement d'hydrogène, qui alors a lieu, fait facilement concevoir. Nous verrons plus tard comment il est possible, même dans ce cas, de constater l'influence de l'oxygène.

Tableau général des expériences.

MÉTAUX.	ÉLECTROLYTES.					
Zinc et platine	HO	SO^4K					
et argent.	HO	SO^4K	SO^4Mg	SO^4Zn			ChN
et cuivre.	HO	SO^4K	SO^4Mg				
et fer....	HO	SO^4K	SO^4Mg				ChN
Fer et platine.	HO	SO^4K					
et argent.	HO	SO^4K	SO^4Mg				ChN
et cuivre.	HO	SO^4K	SO^4Mg				ChN
Cuivre et platine......	HO			SO^4Zn	SO^4H	SO^4Cu	ChN
et argent.	HO	SO^4K	SO^4Mg	SO^4Zn	SO^4H	SO^4Cu	ChN
Argent et platine........	HO	SO^4K	SO^4Mg	SO^4Zn	SO^4H		ChN

Dans ces expériences, il est impossible de purger d'air complétement le liquide de l'élément voltaïque.

J'ai donc cherché, par une autre méthode, à quel degré on pourrait affaiblir le courant, en écartant, autant que possible, l'oxygène.

J'ai introduit les lames des éléments dans des cloches que je fermais par une couche de mercure, *fig.* 7. Les lames étaient terminées par des languettes qui traversaient des tubes de verre partiellement remplis de gomme-laque, ou plutôt de mercure, lorsque le mercure n'attaque pas les lames. Les électrolytes employés étaient privés d'air par l'ébullition. Lorsque les éléments étaient montés, je fermais le circuit et j'attendais que, par l'action des lames, le courant eût été réduit à une intensité très-faible. Alors les cloches étaient remplacées par des manchons en verre de même diamètre, ouverts à leur partie supérieure, et les électrolytes par des liquides aérés de même nature. J'ai opéré avec des lames de zinc, de fer, de cuivre, en les opposant au platine dans l'eau, le sulfate de potasse et le sel marin, et toujours j'ai vu le courant passer à des intensités relativement considérables.

Mais la différence se montre encore mieux lorsque, comme M. Adie, on enferme hermétiquement les électrolytes dans des tubes de verre qui portent, scellés à leurs extrémités, des fils de fer ou de cuivre, des fils d'argent ou de platine. Les appareils, *fig.* 8 et *fig.* 9, sont remplis par une pointe latérale que l'on ferme ensuite à la lampe. En laissant les circuits fermés pendant quinze jours, un mois, on réduit les courants à des intensités très-faibles, qui peuvent énormément augmenter par la présence de l'oxygène. Mais au lieu de n'avoir qu'une pointe latérale, *fig.* 8, et d'introduire l'air en la cassant et la laissant ouverte pendant quelques heures, ce qui, dans une expérience citée par M. Adie, a fait passer l'aiguille de son galvanomètre de $\frac{1}{2}$ à $3\frac{1}{2}$ degrés, et ne m'a pas même fourni à moi d'accroissement aussi sensible dans le courant, il vaut mieux remplacer complétement l'électrolyte par de nouveau liquide aéré, au moyen de deux pointes tirées latéralement du tube, en se servant du tube comme d'un siphon, *fig.* 9. J'ai opéré avec le fer et le platine en présence de l'eau, des sulfates de potasse et de magnésie, des chlorures de sodium et de barium; avec le fer et l'argent, le cuivre et le platine en présence de l'eau, du sulfate de potasse et du sel marin seulement, et dans une quinzaine d'expériences que j'ai faites, j'ai toujours, après l'introduction des électrolytes aérés, observé des déviations stationnaires au moins cent fois plus grandes que dans les électrolytes primitifs.

Au lieu de se servir du galvanomètre pour constater l'influence de l'oxygène, on peut employer la méthode des décompositions chimiques, en opérant soit avec de l'iodure de potassium et de l'amidon, soit avec de l'acide sulfurique étendu. Mais l'inconvénient de ce procédé est d'exiger souvent un certain nombre d'éléments.

Quelle que soit enfin la méthode que l'on emploie, on augmente beaucoup l'effet de l'oxygène, lorsqu'au lieu de

plonger entièrement les lames dans le liquide oxygéné, on en laisse une partie à l'air.

Toutes les expériences que j'ai faites confirment et généralisent donc les résultats précédemment obtenus sur la pile à zinc par MM. Adie, Gassiot, Joule, de la Rive, et, plus anciennement encore, par MM. Cuvier et Biot dans des circonstances fort diverses.

Maintenant que nous avons constaté l'influence de l'oxygène dans les piles, nous avons à rechercher son influence spéciale sur chacune des lames.

Cette question est très-simple à résoudre expérimentalement. Il nous suffit, dans les appareils à tubes que nous avons précédemment employés, *fig.* 1, de fermer les tubes par des vessies, de mettre le même électrolyte au même degré d'oxygénation dans les deux tubes de l'un des appareils, de remplir les deux tubes de l'autre du même électrolyte, mais alors à des degrés d'oxygénation différents, puis d'observer les courants qui se produisent lorsqu'on passe les lames d'un des appareils à l'autre, et qu'on remplace ainsi successivement, sur chaque lame, le liquide aéré par le liquide bouilli, et réciproquement.

Quelques-uns des résultats obtenus sont renfermés dans les tableaux qui suivent, où, pour plus de simplicité, j'ai supposé que la lame la moins oxydable était toujours à droite, de telle sorte que *ba* indique que le liquide oxygéné est du côté de la lame la moins oxydable, et *ab* la disposition contraire.

ZINC ET FER.		FER ET CUIVRE.	CUIVRE ET ARGENT.		ARGENT ET PLATINE.
HO.		Ch N.	HO.		Ch N
b R	*a* R	*b* R	*ba* R	*ab* R	*ab* R
46,7	55,0	19,8	13,7	0,5	14,0
44,7	54,0	18,8	13,5	0,3	13,0
43,6	53,5	18,0	13,2	0,1	12,4
ab R	*ba* R	*ab* R	*b* R	*a* R	*b* R
46,0	56,0	18,0	3,5	10,5	15,0
44,0	55,1	16,3	3,0	10,2	14,0
42,8	54,3	16,0	2,7	9,7	13,0
b	*a*	*b*	*ba*	*ab*	*ab*
46,7	55,0	20,0	13,7	0,6	14,0
44,8	53,8	19,0	13,5	0,3	13,0
43,4	53,2	18,0	13,2	0,2	12,3
ab	*ba*	*ba*	*b*	*a*	*b*
45,8	56,0	37,5	3,7	10,5	15,0
43,3	55,0	37,0	3,5	10,3	13,6
42,4	54,1	36,3	3,2	9,7	13,0
b	*a*	*b*	*ab* R	*ba* R	*ab*
46,4	54,8	20,3	0,7	12,5	13,9
44,6	53,7	19,0	0,5	12,2	13,0
43,5	52,9	18,0	0,2	12,0	12,2
ba R	*ba*	*ba*	*b* R	*a*	*b*
54,5	56,0	37,0	3,7	11,5	14,8
53,0	55,0	36,7	3,5	11,2	13,8
52,8	53,8	36,7	3,2	11,0	13,0
b R	*a*	*b* R	*ab*	*ba*	*ba* R
46,3	54,6	23,0	0,5	13,0	50,0
45,0	53,7	22,1	0,3	12,5	47,6
43,8	52,7	21,6	0,2	12,2	46,9
ba	*ab* R	*ab* R	*b*	*a*	*b* R
54,5	44,0	21,5	3,5	12,0	15,0
52,8	43,0	21,0	3,3	11,5	14,0
52,2	42,4	20,6	3,0	11,2	13,2
b	*a*	*b*	*ab*	*ba*	*ba*
47,0	54 3	23,5	0,5	12,7	49,0
45,4	53,3	22,8	0,3	12,5	47,0
44,3	52,8	21,9	0,2	12,2	46,0
ba	*ab*	*ab*	*b*	*a*	*b*
55,0	43,7	21,7	3,3	12,0	15,2
53,4	42,6	21,3	3,0	11,7	14,3
52,9	42,0	20,3	2,7	11,5	13,6
b	*a*	*a*	*ba*	*ab* R	*ba*
47,2	53,8	24,0	12,7	1,2	47,8
45,4	53,0	23,0	12,0	1,0	45,5
44,4	52,5	22,0	11,7	0,7	44,0

Les résultats renfermés dans les tableaux précédents indiquent d'une manière nette que la présence de l'oxygène sur la lame négative augmente le courant, et que sa présence sur la lame positive le diminue.

Considérons, par exemple, les courants produits par le cuivre et l'argent dans l'eau.

La première colonne nous montre que, dans l'eau bouillie, la déviation était de 3°,5 environ, qu'elle s'élevait à 13 degrés lorsque l'oxygène était du côté de la lame d'argent, et qu'elle se réduisait à 0,5 lorsque l'oxygène était du côté de la lame de cuivre.

La seconde colonne nous montre que la déviation qui, dans l'eau aérée, était de 10 degrés, diminuait jusqu'à 0,5 lorsque l'on faisait passer la lame d'argent dans l'eau bouillie, mais qu'elle augmentait de 1 degré lorsque la lame de cuivre était soustraite à l'influence de l'oxygène.

Tous les autres résultats peuvent s'interpréter comme les précédents.

J'ai encore obtenu beaucoup d'autres séries en faisant varier les électrolytes et les lames. Elles s'accordent parfaitement avec les précédentes : je les ai indiquées dans le tableau suivant :

MÉTAUX.	ÉLECTROLYTES.						
Zinc et fer...	HO	ChN					
Zinc et cuivre.	HO	ChN					
Zinc et argent.	HO	SO^4K	SO^4Zn	ChN			
Zinc et platine	HO						
Fer et cuivre..	HO	SO^4K	ChN				
Fer et argent..	HO	ChN					
Cuivre et argent.......	HO	SO^4K	SO^4Mg	SO^4Zn	SO^4H	SO^4Cu	ChN
Cuivre et platine........	ChN						
Argent et platine.......	SO^4K	SO^4H	ChN				

Expérimentalement, il est très-facile de faire voir que la présence de l'oxygène sur la lame négative augmente le courant; mais lorsqu'il s'agit de démontrer que sa présence sur la lame positive le diminue, l'opération devient très-délicate. Dans la plupart des expériences que j'ai faites, l'affaiblissement dans l'intensité du courant n'était que de 1 à 2 degrés, et quelquefois d'une fraction de degré, et alors, pour s'apercevoir du sens de la variation, faut-il souvent, à cause des modifications lentes dans les lames, comparer les déviations de chaque expérience avec la moyenne des déviations de l'expérience qui l'a précédée et de l'expérience qui l'a suivie.

Comme les actions chimiques au contact des métaux et des liquides changent la composition et l'aération des liquides, il faut, toutes les fois que l'on a constaté l'influence de l'oxygène sur une lame, renouveler ces liquides dans les deux appareils avant de chercher à constater cette influence sur l'autre. C'est ce renouvellement que j'ai indiqué dans le tableau par la lettre R.

J'ajouterai enfin que, quand on passe d'une série d'expériences à une autre sur des métaux ou des électrolytes différents, il est indispensable de changer les verres et les bouchons; en un mot, de reconstruire l'appareil à neuf.

La théorie des phénomènes que nous venons d'étudier peut se calquer sur celle que nous avons donnée plus haut des courants produits par deux lames de même nature, placées dans des liquides différemment aérés.

Considérons, dans de l'eau non aérée, une plaque de cuivre et une plaque d'argent. Sous l'influence du cuivre, le liquide se polarisera, mais il n'y aura pas de décomposition, pas de courant; mais si l'argent est couvert d'oxygène, cet oxygène contribuera avec le cuivre à la polarisation du liquide, et sous l'influence réunie du cuivre et de l'oxygène, nous aurons production du courant, avec formation d'oxyde

de cuivre et formation d'eau. L'introduction de l'oxygène sur le cuivre tendrait évidemment à donner au liquide une polarisation différente de celle que tend à leur imprimer le cuivre, et, par suite, diminuerait le courant.

La théorie de la pile zinc et argent dans l'eau serait encore à peu près la même, à cette différence que, sans oxygène, il y aurait production du courant.

Quelques personnes ont soutenu que, dans ces expériences ou dans les expériences analogues de la pile à gaz, il y avait d'abord une première oxydation de la lame positive, et un dépôt d'hydrogène sur la lame négative; que l'oxygène libre n'intervenait que pour dépolariser la lame négative.

D'autres, que la lame négative s'oxydait sous l'influence de l'oxygène libre, et que le courant était produit sous l'influence de la lame positive et de l'oxyde de la lame négative.

Aucune de ces explications ne pourrait être générale. Pourquoi admettre que, dans les piles où l'argent, le cuivre sont les métaux les plus oxydables, l'effet est dû à la dépolarisation, lorsque aucun fait ne vient à l'appui du dégagement d'hydrogène?

Comment admettre que, dans les piles où l'argent, le platine forment les lames négatives, c'est au moyen de l'oxydation de ces métaux que le courant se produit lorsque l'on connaît à peine cette oxydation, que beaucoup de savants la nient? comment comprendre que ce soit le métal le moins oxydable, le platine, qui puisse, par son oxydation et sa désoxydation, faire disparaître en même temps le plus d'oxygène?

Que, dans les piles où le courant peut se produire sans l'intervention de l'oxygène, dans la pile zinc avec platine par exemple, il puisse se produire en quelques points un dépôt d'hydrogène, et que la présence subséquente de quel-

ques molécules d'oxygène puisse servir à dépolariser les lames, c'est ce qui paraît certain ; et croire que s'il s'est formé quelque oxyde sur la lame négative il puisse y avoir courant entre la lame positive et cet oxyde avec réduction de l'oxyde, c'est ce que l'expérience a démontré depuis longtemps.

Mais ne voyant aucune raison pour refuser aux gaz d'une manière absolue la propriété de conduire l'électricité, de jouer le rôle d'électromoteur, et pour en faire ainsi une classe séparée des autres corps, lorsqu'une foule d'expériences, et surtout d'expériences dues à M. Faraday, tendent, au contraire, à faire attribuer à tous les corps, quel que soit leur état, les mêmes propriétés, mais à des degrés différents, je pense que lorsque la lame négative est couverte d'oxygène, il faut admettre, d'une manière générale, qu'une grande partie du courant, et souvent tout le courant, se produisent sous l'influence du métal positif et de l'oxygène libre.

Remarquons en passant que, dans les piles que nous avons étudiées, l'oxygène des liquides aérés ne doit pas seulement disparaître par suite du courant entre les deux lames, mais qu'une certaine quantité d'oxygène doit être absorbée à la surface des lames, soit directement, soit par des courants artificiels. Et quand on considère que l'oxygène qui se trouve sur la lame négative peut à la fois produire des courants avec les parties métalliques de cette lame et des courants avec l'autre lame plus oxydable ; que si les premiers ont pour eux l'avantage d'une résistance moins grande, les autres l'emportent par leur force électromotrice, on conçoit que, suivant les circonstances, ces deux sortes de courants doivent pouvoir l'emporter l'un sur l'autre tour à tour, et qu'en tous cas la présence de la lame la plus oxydable protége la lame moins oxydable qui se trouve unie à elle.

On a dû remarquer que, dans les tableaux que j'ai donnés plus haut, je n'ai pas parlé des piles formées par le zinc en présence de l'acide sulfurique. C'est qu'en réalité, dans ces piles, l'influence de l'oxygène sur la lame négative semble disparaître, ainsi que je l'ai reconnu par une foule d'expériences fort régulières d'ailleurs. Le fait cependant ne peut être regardé comme contraire à la théorie précédemment exposée; car ces piles possédant une force électromotrice considérable et dégageant de l'hydrogène en abondance, presque tout l'oxygène qui pourrait agir par sa présence sur la lame négative se trouve détruit ou écarté lorsque l'aiguille du galvanomètre a cessé d'osciller.

Mais il est très-facile de voir comment on pourra remédier à un pareil inconvénient; ce sera en introduisant dans le circuit des forces électromotrices contraires, de manière à réduire la force électromotrice totale du circuit.

C'est à quoi l'on peut parvenir par l'emploi d'un voltamètre convenable.

C'est ce qui résulte de cette expérience de M. Grove, que un élement zinc, acide sulfurique, platine platiné qui, seul, ne décompose pas l'eau acidulée entre deux lames de platine, la décompose lorsque la lame de platine de l'élément se trouve en contact avec de l'oxygène gazeux.

Et il est probable qu'on arriverait à des résultats analogues par cette méthode avec tous les genres de piles dans lesquelles une force électromotrice trop grande masquerait l'action de l'oxygène.

En terminant, j'ajouterai que tout ce que j'ai dit pour les éléments de pile peut se dire également des appareils de décomposition placés dans le circuit d'une pile, et que la présence de l'oxygène sur toutes les lames négatives dans le circuit a toujours pour effet de renforcer le courant en augmentant la force électromotrice, à moins que le courant ne soit déjà très-énergique en l'absence de cet oxygène.

Une expérience de M. Grove nous montre encore ce fait. Je disais tout à l'heure qu'une pile zinc, acide sulfurique, platine platiné, qui, seule, ne pourrait décomposer l'eau entre deux lames de platine, la décomposait lorsqu'on recouvrait d'oxygène une partie de la lame négative de l'élément. M. Grove a également montré que la décomposition avait lieu lorsqu'on faisait passer de l'oxygène du côté de la lame négative du voltamètre, et ce genre de fait doit évidemment recevoir la même explication.

Dans un prochain Mémoire, j'examinerai les phénomènes chimiques qui, d'après la théorie, doivent accompagner les courants que nous avons constatés dans ce Mémoire.

NOTE SUR UN COMMUTATEUR DE FORME NOUVELLE;

PAR M. FÉLIX DE FAUCONPRET.

Cet appareil (*voyez Pl. II*) se compose d'une roue de verre sur laquelle sont fixées trois couronnes de cuivre dentées A, B, C. La figure montre la position des dents. La roue peut être mise en mouvement autour de son centre au moyen d'une manivelle. Six ressorts α, β, γ, δ, λ, μ sont fixés sur le support de l'appareil.

α	communique	avec le cercle...........	A;
λ	»	avec le cercle..........	B;
μ	»	avec le cercle..........	C;
β	»	avec une des dents du cercle	A;
γ	»	avec une des dents du cercle	C;
δ	»	avec une des dents du cercle	B.

La figure montre comment ces ressorts communiquent avec les deux bobines d'induction, la pile et le circuit considéré M. Supposons le ressort β en contact avec le

verre en *a*. Si nous faisons tourner le cercle de manière qu'il vienne en contact avec la dent de cuivre *b*, le courant passera, et il se produira un courant d'induction. Je suppose que ce courant a le sens indiqué par les flèches. Il parcourt le circuit $\delta f r \lambda M \mu q \varepsilon \gamma$.

Tournons encore la roue de manière que β vienne en contact avec le verre en *c*. Le courant cessera de passer; il se produira un courant d'induction de sens contraire du précédent, et si on remarque que le ressort γ se trouve alors en contact avec la dent f, et δ avec la dent g, on voit que le circuit parcouru par le courant est $\gamma f r \lambda M \mu q g \delta$; donc il a parcouru la portion du circuit M dans le même sens que le précédent.

Voici maintenant comment nous pourrons supprimer un des courants d'induction. Les ressorts γ et δ peuvent, au moyen d'une vis, être élevés d'un centimètre environ, de manière que, dans la position de la figure, le ressort δ touche la dent f en *m*, le ressort γ restant comme auparavant. Alors on voit que le courant d'induction, résultant du passage du ressort β de la dent de verre *a* à la dent de cuivre *b*, a pu passer dans le circuit M; mais celui qui résultera du passage de β de la dent *b* à la dent *c* ne pourra pas passer, car alors δ communiquera avec la dent de verre *n*. Si, au contraire, laissant le ressort δ dans sa première position, nous mettions le ressort γ en contact avec la dent f en *m*, ce seraient les courants d'induction de sens contraire qui passeraient dans le circuit M.

NOTE SUR LES FORMES DE LA GLAUBÉRITE DE IQUIQUE (Pérou) ;

PAR M. H. DE SENARMONT.

On trouve au Pérou, dans plusieurs gisements, une substance blanche, en filaments soyeux et feutrés, à laquelle on a donné le nom de *tiza*, de *hayesite*, d'*hydroborocalcite*, de *boronatrocalcite*, etc. (1).

Elle renferme de grands cristaux de glaubérite, ordinairement blonds et opalins, parce qu'ils sont souillés d'un peu d'argile ocreuse; leur forme n'est remarquable que par l'extrême allongement des faces striées b^1, qui atteignent quelquefois 4 à 5 centimètres.

Les masses les plus pures de boronatrocalcite enveloppent aussi de la glaubérite en cristaux très-petits, incolores, parfaitement transparents, dont la forme présente quelques particularités.

La plupart, *fig.* 1, 2, 3, *Pl. II*, sont, comme les premiers, allongés parallèlement aux faces striées b^1; mais la base P, souvent rudimentaire, disparaît presque sous les stries. Les faces M sont très-petites, mais très-nettes; les arêtes aiguës de la base portent les modifications $d^{\frac{1}{3}}$, d^2, d^3, les arêtes obtuses deux modifications, $b^{\frac{1}{6}}$ et b^1 striée.

On rencontre rarement, *fig.* 4, la troncature h très-étroite, et deux modifications i visibles à la loupe.

Dans quelques cristaux, ordinairement séparés des autres dans la gangue, la forme dominante est toute différente, et les rend d'abord méconnaissables, *fig.* 5, 6, 7.

Les faces b^1 sont étroites et sans stries; la base P, lorsqu'elle existe, est fort nette, les faces d^3 et surtout les faces M se sont relativement très-développées.

(1) DANA, *Minéralogie*, 1850, page 217; RAMMELSBERG, 4e Supplément, page 108; *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXX, page 51.

On peut prendre, sur ces divers cristaux, des mesures au goniomètre à réflexion, et l'on découvre facilement toutes leurs faces, en opérant dans l'obscurité avec la flamme d'une bougie.

	Cristal *fig.* 3.	Cristal *fig.* 4.	Cristaux *fig.* 5 et 6
M sur M.....	82° 58′	83° 15′	83° 0′
M sur *h*.....	»	138.24	»
M sur P.....	104.52	»	105.17
M sur b^1.....	147.28	147.13	147.40
M sur $b^{\frac{1}{6}}$.....	173. 0	»	»
M sur $d^{\frac{1}{3}}$.....	164.39	164.39	164.30
M sur d^2.....	111.39	»	»
M sur d^3.....	99.57	»	99.30
b^1 sur b^1.....	116.18	116.21	116.50
i sur *i*.....	»	135.49 envir.	»
i sur M.....	»	147.40 envir.	»

MÉMOIRE SUR LES ANNEAUX COLORÉS;

Par M. J. JAMIN.

M. Arago, en étudiant avec un analyseur la lumière des anneaux colorés, réfléchis ou réfractés, a montré qu'elle éprouvait des modifications, aujourd'hui trop connues pour qu'il soit utile de les rappeler. Je me propose, dans ce Mémoire, d'ajouter quelques faits à ceux découverts par cet illustre physicien, et de faire voir que la théorie de Fresnel est insuffisante pour les prévoir, tandis que les formules de M. Cauchy peuvent en donner une explication complète. Je terminerai par l'étude de déformations singulières des anneaux réfléchis ou réfractés dans le voisinage de la réflexion totale.

Pour obtenir les anneaux, j'emploie les appareils ordi-

naires, c'est-à-dire une lentille plan-convexe d'un grand rayon, tangente à un verre plan, ou bien deux prismes équiangles égaux, *fig.* 2, taillés dans le même flint, réunis par deux faces, dont l'une est un plan, tandis que l'autre est une portion de sphère de 12 à 13 mètres de rayon, disposition qui est avantageuse quand on veut étudier les anneaux sous une obliquité très-grande. Ces appareils peuvent se fixer sur un cercle divisé horizontal, de manière que le plan tangent aux faces en contact soit vertical et passe par le centre.

La lumière incidente est polarisée par un prisme de Nichol, dans un azimut quelconque; le rayon réfléchi ou réfracté est analysé par un prisme biréfringent, et des cercles divisés verticaux qui supportent les instruments polarisants permettent de mesurer les azimuts dans les rayons incidents, réfléchis ou réfractés.

J'éclaire ces appareils avec la lumière du soleil ou d'une bonne lampe Carcel, ou celle de toute autre source, pourvu qu'elle ait une grande intensité; quelquefois je la rends homogène par sa décomposition préalable au moyen d'un prisme, ou par son passage à travers un verre rouge.

Je vais indiquer rapidement les phénomènes sur lesquels se portera notre attention dans le cours de ce Mémoire. Commençons par les anneaux vus par réflexion.

Quand le plan d'incidence sur la lame mince coïncide avec celui de la polarisation primitive, les lois des diamètres des anneaux sont celles que Newton avait données pour les petites incidences, et qui ont été étendues à tous les cas possibles par des expériences récentes. Mais ces lois sont notablement modifiées quand le rayon incident est polarisé perpendiculairement.

Si l'incidence augmente d'une manière continue, et que nous supposerons uniforme, on voit l'éclairement général diminuer progressivement, les diamètres des anneaux augmenter d'abord jusqu'à une certaine limite, y rester quel-

que temps stationnaires, et diminuer ensuite avec une grande vitesse jusqu'à l'angle de polarisation. A ce moment, la tache noire a disparu, elle a fait place à un espace éclairé; chaque anneau obscur a pris la place de l'anneau brillant qui le précédait, et les interférences en chaque point ont été augmentées d'un quart d'ondulation.

En continuant d'incliner la lame mince, l'éclairement général augmente, et le rétrécissement des anneaux se poursuit; bientôt le premier anneau obscur occupe le point de contact des verres et se réduit en une nouvelle tache centrale, le deuxième anneau est devenu le premier, l'ordre de chacun d'eux est diminué d'une unité, comme si en chaque point l'interférence avait augmenté d'une demi-longueur d'onde, ou qu'on eût écarté les verres. Quand cette évolution complète s'est terminée, les anneaux restent un instant au même point, puis ils croissent et reprennent peu à peu la place que leur assigne la théorie ordinaire.

Pour être nettement distingués, ces phénomènes exigent que la lumière soit, au moment où elle arrive sur la lame mince, exactement polarisée dans l'azimut de 90 degrés; autrement elle donnerait une composante dans le plan d'incidence, et celle-ci formerait un système d'anneaux qui dissimulerait le premier : il sera bon de l'éteindre par un prisme de Nichol placé dans le trajet du rayon réfléchi.

Il importe de ne pas confondre ces phénomènes avec quelques autres qui ont été précédemment décrits et expliqués, c'est-à-dire avec les changements qui se manifestent dans la position des maximas et des minimas, quand la lame mince est interposée entre un verre et un métal ou un spath, ou entre deux substances transparentes dont les angles de polarisation diffèrent beaucoup, ou bien quand la couche mince a un indice de réfraction intermédiaire entre ceux des milieux qu'elle sépare; toutes les particularités qu'on remarque alors s'expliquent aisément par

l'action spéciale due aux conditions dans lesquelles on est placé; mais le phénomène que nous venons de décrire se remarque quand la lame mince d'air est comprise entre deux substances identiques, et il est clair que la théorie de Fresnel ne peut prévoir, sous l'angle de polarisation, autre chose qu'une extinction complète de la lumière polarisée perpendiculairement au plan d'incidence.

Quand le rayon incident est polarisé dans un plan quelconque, les anneaux que l'on observe sont la superposition de ceux que nous avons vus se produire dans les deux cas précédents; et comme les phases et les intensités des composantes sont différentes, ils doivent être polarisés elliptiquement et ne peuvent s'éteindre complétement, quelle que soit la position de l'analyseur, à moins que dans certains cas particuliers leur polarisation ne devienne rectiligne. Le phénomène prend alors une grande complication, et son étude expérimentale est trop difficile pour que nous puissions en détailler toutes les particularités; nous signalerons seulement les résultats les plus saillants.

On peut à volonté produire dans le rayon réfléchi ou les apparences des anneaux à centre noir ou celles des anneaux à centre blanc; il suffit pour cela de faire varier la position de l'analyseur.

Si la section principale est dans l'azimut de 90 degrés, l'image extraordinaire laisse passer les rayons polarisés dans le plan d'incidence, et l'on y voit les anneaux réfléchis ordinaires avec leur tache noire, avec tous leurs caractères, suivre la loi connue des accroissements de diamètre avec l'augmentation d'obliquité.

Nous venons de dire que ces anneaux se voient quand on fixe l'analyseur dans l'azimut de 90 degrés, mais nous n'avons pas dit qu'ils disparaissent quand on l'en écarte; cette condition est toujours suffisante pour les produire; elle n'est pas toujours nécessaire : il y a à ce sujet une distinction à établir.

Sous des incidences voisines de l'angle de polarisation, la condition est nécessaire; les anneaux à centre noir ne sont visibles que dans cette position de l'analyseur, ils disparaissent quand on le fait tourner. A des incidences éloignées de l'angle de polarisation, les parties brillantes éprouvent des modifications quand on tourne l'analyseur; mais les anneaux noirs ne cessent jamais d'être visibles, et cela est évident, car ces anneaux noirs coïncident dans les deux rayons composants, et ne peuvent jamais devenir lumineux.

Il existe un autre azimut remarquable de l'analyseur, pour lequel l'image extraordinaire montre des anneaux parfaitement noirs qui occupent la place des anneaux obscurs qu'on voit par transmission; cet azimut passe par les valeurs —45, o, +45 pour les incidences normale, principale et rasante, quand l'azimut primitif est de 45 degrés.

Quand l'expérience est faite dans le voisinage de l'angle de polarisation, les anneaux à centre noir ont plus ou moins complétement disparu quand apparaissent les anneaux à centre blanc. Quand elle est faite sous des incidences ou très-petites ou très-grandes, on voit en même temps les deux systèmes, puisque, dans ce cas, les anneaux à centre noir ne disparaissent jamais, et l'expérience présente un aspect remarquable, d'autant plus que les deux systèmes de lignes obscures équidistantes offrent des colorations et des largeurs différentes dans chacun d'eux, *fig.* 7.

Ainsi, sous toutes les incidences, pourvu qu'on place convenablement l'analyseur, on peut voir les deux systèmes d'anneaux obscurs de Newton, soit séparément et dans des azimuts différents, soit superposés dans la même image, ou au moins on voit des apparences identiques, et qui en suivent toutes les lois.

Sous l'angle de polarisation on voit dans l'image extraordinaire des apparences très-curieuses quand l'analyseur reçoit un mouvement de rotation sensiblement uniforme

en passant par les azimuts 90, 180, 270 degrés; la tache centrale s'agrandit, s'éclaire à son centre, et forme un anneau qui croît en diamètre en chassant les autres devant lui : il prend la place du premier anneau brillant dans l'azimut 180 degrés, continue à croître, en même temps qu'une nouvelle tache centrale se forme en son milieu; et le phénomène ramené à son état primitif dans l'azimut de 270 degrés, éprouve indéfiniment ces déformations quand on continue la rotation de l'analyseur. On assiste ainsi à la production successive d'anneaux qui naissent au point de contact, et qui en grandissant poursuivent ceux qui les précèdent, et sont poursuivis par ceux qui les suivent, comme les ondes qui se forment sur la surface d'un liquide dont on agite un point.

Quand on change le sens de la rotation, on change aussi le sens du mouvement des anneaux, qui diminuent au lieu de croître, et viennent successivement mourir au centre, comme si l'on écartait les deux prismes entre lesquels ils se produisent.

Occupons-nous maintenant du rayon réfracté.

Des phénomènes analogues aux précédents se présentent dans les anneaux vus par réfraction, mais seulement quand on a polarisé la lumière dans un azimut qui n'est pas confondu avec les plans principaux. La lumière a été dépolarisée dans les espaces qui séparent les milieux des anneaux brillants et des anneaux obscurs. Mais, comme dans le cas précédent, elle conserve sa polarisation rectiligne dans deux séries d'épaisseurs, correspondantes aux anneaux transmis et aux anneaux réfléchis.

Quand l'analyseur reste parallèle au prisme polarisant, quelle que soit l'incidence, on voit dans l'image extraordinaire les anneaux à centre noir, exactement avec les mêmes particularités de dispersions qui les signalent dans le rayon réfléchi, et comme ils ne sont absolument noirs et que la

lumière qui les entoure est très-vive, on les voit se séparer des maximas avec une extrême netteté, sans offrir de largeur appréciable; je ne crois pas avoir jamais vu de plus magnifique apparence que celle de ce phénomène éclairé par la lumière solaire, et projeté à une grande distance par une lentille.

Il existe toujours un autre azimut qui diminue quand l'incidence augmente, et pour lequel on voit apparaître les anneaux à centre blanc, non pas avec ce caractère douteux et vague qui les rend si peu faciles à observer, mais avec autant de netteté que les anneaux à centre noir. Ainsi l'on voit successivement apparaître dans le rayon réfracté les anneaux à centre blanc et les anneaux à centre noir.

Telle est la description sommaire d'une première série d'expériences dont l'explication sera complète et facile si l'on emploie la théorie qu'a donnée M. Cauchy, théorie dont j'ai vérifié les conséquences les plus immédiates, et à laquelle je vais conserver toute la généralité possible, sauf à la restreindre dans les résultats, quand cela sera possible.

Si une vibration polarisée dans le plan d'incidence est représentée par

$$x = \sin \xi,$$

elle donne lieu a deux autres vibrations réfléchie et réfractée, qui sont :

$$x' = v \sin \xi, \qquad y' = u \cos \xi,$$

$$v = -\frac{\sin(i - r)}{\sin(i + r)}, \qquad u = \frac{2 \sin r \cos i}{\sin(i + r)}.$$

Ces valeurs de v et de u sont exactement celles qu'a données Fresnel.

Si la vibration primitive est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, alors commence la divergence entre les deux théories. M. Cauchy trouve, pour les rayons

réfléchis et réfractés,

$$x'' = \mathrm{V}\sin(\xi + \delta' + \delta''), \qquad y'' = \mathrm{U}\sin(\xi + \delta'),$$

$$\mathrm{V}^2 = \frac{\sin^2(i-r)[\cos^2(i+r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i+r)]}{\sin^2(i+r)[\cos^2(i-r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i-r)]},$$

$$\mathrm{U}^2 = \frac{4\sin^2 r \cos^2 i}{\sin^2(i+r)[\cos^2(i-r) + \varepsilon^2 \sin^2 i \sin^2(i-r)]},$$

$$\operatorname{tang}\delta' = \varepsilon \sin i \operatorname{tang}(i-r), \qquad \operatorname{tang}\delta'' = \varepsilon \sin i \operatorname{tang}(i+r).$$

D'où il suit que la vibration réfléchie a éprouvé un retard égal à $\delta' + \delta''$, et en discutant les valeurs de ces quantités, on voit que ce retard prend les valeurs 0, $\frac{\pi}{2}$, π, sous les incidences normale, de polarisation et rasante.

En outre, la valeur de V ne devient nulle sous aucune incidence.

Si ε était nul, les formules précédentes reproduiraient celles de Fresnel; mais l'expérience m'ayant montré qu'il n'en est jamais ainsi, il faut calculer les lois des anneaux sans restreindre les formules.

Les formules précédentes sont applicables au cas où la lumière passe de l'air dans le verre, en faisant un angle d'incidence i et un angle de réfraction r. Elles serviront aussi si la lumière passait du verre dans l'air, en suivant inversement la même route; seulement, il faudrait remplacer i par r et r par i, et changer la valeur de ε.

M. Cauchy établit la valeur de ε par la formule

$$\varepsilon = \frac{k}{k''} - \frac{k}{k_{\prime\prime}} \; (*),$$

dans laquelle k exprime le quotient de 2π par la longueur d'onde dans le rayon incident, k'' et $k_{\prime\prime}$ les valeurs que prend une même quantité dans l'air et dans le verre.

En changeant l'ordre de superposition des milieux, il

(*) Rapport concernant un Mémoire de M. Jamin sur la réflexion à la surface des corps transparents. (*Comptes rendus des séances de l'Académie des Sciences*, tome XXVIII, page 121, séance du 22 janvier 1849.)

faudra remplacer λ, la longueur d'onde prise dans l'air, par $\frac{\lambda}{n}$, valeur qu'elle prend dans le verre, et changer l'ordre de k'' et $k_{''}$; alors ε devient ε', et l'on a

$$\varepsilon' = \frac{kn}{k_{''}} - \frac{kn}{k''} = -n\varepsilon.$$

Les formules deviendront dès lors pour la vibration polarisée dans le plan d'incidence,

$$v' = -\frac{\sin(r-i)}{\sin(i+r)}, \qquad u' = \frac{2\sin i \cos r}{\sin(i+r)},$$

et l'on en tirera les relations suivantes :

$$uu' = \frac{4\sin i\cos i\sin r\cos r}{\sin^2(1+r)} = \frac{\sin^2(1+r) - \sin^2(1-r)}{\sin^2(1+r)}$$

$$= 1 - \frac{\sin^2(1-r)}{\sin^2(1+r)},$$

$$uu' = 1 - v^2,$$

$$v' = -v.$$

Les mêmes conditions existeront dans le cas où la lumière est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence. On aura, en effet, quand la lumière passera du verre dans l'air,

$$V'^2 = \frac{\sin^2(r-i)[\cos^2(r+i) + \varepsilon^2 n^2 \sin^2 r \sin^2(r+i)]}{\sin^2(r+i)[\cos^2(r-i) + \varepsilon^2 n^2 \sin^2 r \sin^2(r-i)]},$$

$$U'^2 = \frac{4\sin^2 i\cos^2 r}{\sin^2(r+i)[\cos^2(r-i) + \varepsilon^2 n^2 \sin^2 r \sin^2(r-i)]};$$

d'où

$$V' = -V,$$

$$UU' = \frac{4\sin i\cos i\sin r\cos r}{\sin^2(1+r)[\cos(i-r) + \varepsilon^2\sin^2 i\sin^2(1-r)]},$$

$$1 - V^2 = \frac{\sin^2(1+r)\cos^2(1-r) - \sin^2(1-r)\cos^2(i+r)}{\sin^2(i+r)[\cos^2(1-r) + \varepsilon^2\sin^2 i\sin^2(1-r)]}$$

$$= \frac{4\sin i\cos i\sin r\cos r}{\sin^2(1+r)[\cos^2(1-r) + \varepsilon^2\sin^2(i-r)]},$$

donc

$$1 - V^2 = UU'.$$

Les anomalies δ' et δ'' auront également changé, elles deviendront δ'_1 et δ''_1 et l'on aura

$$\tang \delta'_1 = - n\varepsilon \sin r \tang (r - i) = \tang \delta',$$
$$\tang \delta''_1 = - n\varepsilon \sin r \tang (r + i) = - \tang \delta'';$$

c'est-à-dire que si la lumière se réfracte du verre dans l'air, ou de l'air dans le verre, l'anomalie restera la même et égale à δ'.

Si au contraire elle se réfléchit de l'air sur le verre, l'anomalie sera

$$\delta' + \delta'' = \delta;$$

quand elle se réfléchira du verre sur l'air, elle deviendra

$$\delta' - \delta'' = p.$$

Ces théorèmes une fois démontrés, nous allons procéder au calcul des anneaux réfléchis, en tenant compte des réflexions en nombre quelconque qui se produisent entre deux verres, et suivant la marche des calculs indiqués par Fresnel dans le tome XXIII des *Annales de Chimie et de Physique*.

Commençons par supposer le rayon incident polarisé perpendiculairement au plan d'incidence, et représentons-le par

$$x = \sin \xi;$$

le faisceau réfléchi au point A, *fig.* 1, aura pour amplitude V' et pour anomalie $\delta' - \delta'' = p$; il sera

$$x_1 = V' \sin (\xi - p) = - V \sin (\xi - p).$$

Le rayon qui émergera en C aura subi cinq actions aux points A, B, C. Son amplitude sera multipliée en A par U', en B par V, en C par U, et sa phase s'augmentera en A de δ', en B de δ, en C de δ', et en outre de $2\pi \frac{2e \cos i}{\lambda}$, à

cause de l'épaisseur d'air parcouru; il sera donc, en représentant cette dernière quantité par β,

$$x_2 = \mathrm{UU'V} \sin[\xi - (\beta + \delta + 2\delta')]$$
$$= \mathrm{V}(1 - \mathrm{V}^2) \sin[\xi - (\beta + 2\delta + p)].$$

Nous remarquerons maintenant que le rayon qui sortira en E subira de plus que le précédent deux réflexions intérieures; sa vibration s'exprimera donc en multipliant l'amplitude de la précédente par V^2, et en augmentant sa phase de $(\beta + 2\delta)$; et en général, un rayon quelconque se formera du précédent de la même manière; ils seront, en représentant $\beta + 2\delta$ par β_1,

$$x_1 = -\mathrm{V} \sin(\xi - p),$$
$$x_2 = \mathrm{V}(1 - \mathrm{V}^2) \sin[\xi - (\beta_1 + p)],$$
$$x_3 = \mathrm{V}^3(1 - \mathrm{V}^2) \sin[\xi - (2\beta_1 + p)],$$

et en faisant la somme,

$$\mathrm{P} = -\mathrm{V}\sin(\xi - p) + \mathrm{V}(1 - \mathrm{V}^2)\sin[\xi - (\beta_1 + p)] + \mathrm{V}^3(1 - \mathrm{V}^2)\sin[\xi - (2\beta_1 + p)] + \ldots,$$

$$\frac{\mathrm{P}}{\mathrm{V}} = \sin - (\xi - p) + (1 - \mathrm{V}^2)\left\{\begin{array}{l} \sin\xi\left[\begin{array}{l}\cos(\beta_1 + p) + \mathrm{V}^2\cos(2\beta_1 + p) \\ \quad + \mathrm{V}^4\cos(3\beta_1 + p) + \ldots\end{array}\right] \\ -\cos\xi\left[\begin{array}{l}\sin(\beta_1 + p) + \mathrm{V}^2\sin(2\beta_1 + p) \\ \quad + \mathrm{V}^4\sin(3\beta_1 + p)\ldots\end{array}\right]\end{array}\right\}.$$

Prenons en particulier le coefficient de $\sin\xi$, nous pourrons y remplacer chaque cosinus par sa valeur en exponentielles imaginaires, et nous aurons

$$\frac{1}{2}\left[\begin{array}{l} e^{(\beta_1 + p)\sqrt{-1}} + \mathrm{V}^2 e^{(2\beta_1 + p)\sqrt{-1}} + \ldots \\ + e^{-(\beta_1 + p)\sqrt{-1}} + \mathrm{V}^2 e^{-(2\beta_1 + p\sqrt{-1}} + \ldots \end{array}\right]$$

$$= \frac{1}{2}\left[\begin{array}{l} e^{(\beta_1 + p)\sqrt{-1}}\left(1 + \mathrm{V}^2 e^{\beta_1\sqrt{-1}} + \mathrm{V}^4 e^{2\beta_1\sqrt{-1}} + \ldots\right) \\ + e^{-(\beta_1 + p)\sqrt{-1}}\left(1 + \mathrm{V}^2 e^{-\beta_1\sqrt{-1}} + \mathrm{V}^4 e^{-2\beta_1\sqrt{-1}}\right)\ldots \end{array}\right].$$

On peut faire la somme limite des deux progressions géométriques comprises entre les parenthèses, et l'on a

$$\frac{1}{2}\left[\frac{e^{(\beta_1+p)\sqrt{-1}}}{1-V^2 e^{\beta_1\sqrt{-1}}}+\frac{e^{-(\beta_1+p)\sqrt{-1}}}{1-V^2 e^{-\beta_1\sqrt{-1}}}\right]$$

$$=\frac{1}{2}\left[\frac{e^{(\beta_1+p)\sqrt{-1}}+e^{-(\beta_1+p)\sqrt{-1}}-V^2e^{p\sqrt{-1}}-V^2e^{-p\sqrt{-1}}}{1+V^4-V^2e^{\beta_1\sqrt{-1}}-V^2e^{-\beta_1\sqrt{-1}}}\right]$$

$$=\frac{\cos(\beta_1+p)-V^2\cos p}{1+V^4-2V^2\cos\beta_1}.$$

On trouvera, par une série de calculs analogues, la valeur du coefficient de $-\cos\xi$, elle sera

$$\frac{\sin(\beta_1+p)-V^2\sin p}{1+V^4-2V^2\cos\beta_1},$$

et en remplaçant on trouvera

$$\frac{P}{V}=\left\{\begin{array}{l}\sin\xi\left[-\cos p+(1-V^2)\dfrac{\cos(\beta_1+p)-V^2\cos p}{1+V^4-2V^2\cos\beta_1}\right]\\ -\cos\xi\left[-\sin p+(1-V^2)\dfrac{\sin(\beta_1+p)-V^2\sin p}{1+V^4-2V^2\cos\beta_1}\right]\end{array}\right\}.$$

Le coefficient de $\sin\xi$ devient

$$\cos p+(1-V^2)\frac{\cos p\left(1-2\sin^2\frac{\beta_1}{2}\right)-2\sin p\sin\frac{\beta_1}{2}\cos\frac{\beta_1}{2}-V^2\cos p}{(1-V^2)^2-4V^2\sin^2\frac{\beta_1}{2}}$$

$$-\cos p+(1-V^2)\frac{(1-V^2)\cos p-2\sin\frac{\beta_1}{2}\sin\left(\frac{\beta_1}{2}+p\right)}{(1-V^2)^2+4V^2\sin^2\frac{\beta_1}{2}}$$

$$\frac{2\sin\frac{\beta_1}{2}\left[-2V^2\sin\frac{\beta_1}{2}\cos p-(1-V^2)\sin\left(\frac{\beta_1}{2}+p\right)\right]}{(1-V^2)^2+4V^2\sin^2\frac{\beta_1}{2}}$$

$$\frac{-2\sin\frac{\beta_1}{2}\left[\sin\left(\frac{\beta_1}{2}+p\right)+V^2\sin\left(\frac{\beta_1}{2}-p\right)\right]}{(1-V^2)^2+4V^2\sin^2\frac{\beta_1}{2}}.$$

Par des transformations analogues, on trouvera pour le coefficient de — cos ξ :

$$\frac{2\sin\frac{\beta_1}{2}\left[\cos\left(\frac{\beta_1}{2}+p\right)-V^2\cos\left(\frac{\beta_1}{2}-p\right)\right]}{(1-V^2)^2+4V^2\sin^2\frac{\beta_1}{2}},$$

et la vibration résultante sera sous la forme définitive

$$\frac{P}{V}=\frac{-\frac{2\sin\beta_1}{2}}{(1-V^2)^2+4V^2\sin^2\frac{\beta_1}{2}}\left\{\begin{array}{l}\left[\sin\left(\frac{\beta_1}{2}+p\right)+V^2\sin\left(\frac{\beta_1}{2}-p\right)\right]\sin\xi\\+\left[\cos\left(\frac{\beta_1}{2}+p\right)-V^2\cos\left(\frac{\beta_1}{2}-p\right)\right]\cos\xi\end{array}\right\};$$

l'intensité sera la somme des carrés des coefficients de sin ξ et de cos ξ,

$$(1)\quad I_1=\frac{4V^2\sin^2\frac{\beta_1}{2}}{(1-V^2)^2+4V^2\sin^2\frac{\beta_1}{2}}=\frac{4V^2\sin^2\left(\frac{\beta}{2}+\delta\right)}{(1-V^2)^2+4V^2\sin^2\left(\frac{\beta_1}{2}+\delta\right)}.$$

La tangente de la phase sera le rapport des coefficients de cos ξ et de sin ξ pris avec le signe négatif,

$$\operatorname{tang}\varphi'=\frac{V^2\cos\left(\frac{\beta_1}{2}-p\right)-\cos\left(\frac{\beta_1}{2}+p\right)}{V^2\sin\left(\frac{\beta_1}{2}-p\right)+\sin\left(\frac{\beta_1}{2}+p\right)};$$

et en remplaçant p par $\delta'-\delta''$, et β_1 par $\beta+2\delta$,

$$(2)\qquad \operatorname{tang}\varphi'=\frac{V^2\cos\left(\frac{\beta}{2}+2\delta''\right)-\cos\left(\frac{\beta}{2}+2\delta'\right)}{V^2\cos\left(\frac{\beta}{2}+2\delta''\right)+\sin\left(\frac{\beta}{2}+2\delta'\right)}.$$

Comme on n'a fait aucune hypothèse particulière sur les valeurs des coefficients, et que les deux théorèmes sur lesquels on s'est appuyé s'appliquent également bien aux deux cas où la lumière est polarisée dans l'un ou l'autre des azimuts principaux, les formules (1) et (2) représenteront aussi la phase et les intensités des rayons polarisés

dans le plan d'incidence, pourvu qu'on y remplace V par ρ, et qu'on y suppose δ' et δ'' égaux à zéro. On a alors

$$(3)\qquad I = \frac{4\rho^2 \sin^2 \frac{\beta}{2}}{(1-\rho^2)^2 + 4\rho^2 \sin^2 \frac{\beta}{2}},$$

$$(4)\qquad \tang \varphi = \left(\frac{\rho^2 - 1}{\rho^2 + 1}\right) \cot \frac{\beta}{2}.$$

Nous allons discuter ces résultats.

Si nous supposons d'abord la lumière polarisée alternativement dans chacun des deux plans principaux, l'explication des phénomènes se trouvera tout entière dans les formules (1) et (3), qui représentent les intensités; les changements de phase n'y auront aucune influence; alors si l'on commence par le cas où la lumière est polarisée dans le plan d'incidence, la formule montre que les anneaux obscurs seront produits toutes les fois que $\frac{\beta}{2}$ sera égal à

$$0,\quad \frac{2\pi}{2},\quad \frac{4\pi}{2},\ldots,$$

ou que $2e\cos i$ sera égal à

$$0,\quad \frac{2\lambda}{2},\quad \frac{4\lambda}{2},\quad \frac{6\lambda}{2},$$

et les anneaux brillants quand $\frac{\beta}{2}$ sera égal à

$$\frac{\pi}{2},\quad \frac{3\pi}{2},\quad \frac{5\pi}{2},\ldots,$$

ou quand $2e\cos i$ sera égal à

$$\frac{\lambda}{2},\quad \frac{3\lambda}{2},\quad \frac{5\lambda}{2},\ldots.$$

Ce sont les lois ordinaires.

Passons au cas où la lumière est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, alors la formule des intensités est

$$(1)\qquad I_1 = \frac{4V^2 \sin^2\left(\frac{\beta}{2}+\delta\right)}{(1-V^2)^2 + 4V^2 \sin^2\left(\frac{\beta}{2}+\delta\right)}.$$

Si on la restreint au cas de la théorie de Fresnel, c'est-à-dire si l'on suppose $\delta = 0$, et qu'on admette que V soit nul sous l'angle de polarisation, elle devient

$$I_1 = \frac{4\,V^2 \sin^2 \frac{\beta}{2}}{(1 - V^2)^2 + 4\,V^2 \sin^2 \frac{\beta}{2}},$$

ce qui conduirait à la conclusion contraire à l'expérience, que les minimas et maximas doivent se placer aux mêmes points que dans le cas précédent, et que toute lumière réfléchie s'annule sous l'angle de polarisation.

Il faut donc conserver à la formule (1) toute sa généralité, c'est-à-dire supposer que V passe seulement une valeur minima, et que δ croît avec l'incidence de 0 à π, en prenant la valeur $\frac{\pi}{2}$ sous l'angle de polarisation; alors on arrive aux conséquences suivantes.

Sous l'incidence normale $\delta = 0$, les anneaux noirs se placent aux épaisseurs, qui rendent $\frac{\beta}{2}$ égal à

$$0, \quad \frac{2\pi}{2}, \quad \frac{4\pi}{2}, \ldots,$$

et les anneaux brillants correspondent aux valeurs de $\frac{\beta}{2}$,

$$\frac{\pi}{2}, \quad \frac{3\pi}{2}, \quad \frac{5\pi}{2}, \ldots.$$

Ces anneaux sont identiques aux précédents. Mais quand l'incidence augmente, δ n'étant plus nulle, on a pour les anneaux obscurs et brillants les valeurs de $\frac{\beta}{2}$,

$$0 - \delta, \quad \frac{2\pi}{2} - \delta, \quad \frac{4\pi}{2} - \delta, \ldots,$$

$$\frac{\pi}{2} - \delta, \quad \frac{3\pi}{2} - \delta, \ldots;$$

c'est-à-dire que les diamètres diminueront quand l'incidence croîtra; quand δ sera devenu égal à $\frac{\pi}{2}$, les anneaux

noirs et brillants auront changé leurs positions, ils correspondront aux valeurs de $\frac{\beta}{2}$,

$$\frac{-\pi}{2}, \quad \frac{\pi}{2}, \quad \frac{3\pi}{2}\ldots,$$

$$0, \quad \frac{2\pi}{2}, \quad \frac{4\pi}{2},\ldots.$$

La tache noire a dû s'effacer, et pour qu'elle pût apparaître, l'épaisseur devrait être négative; elle sera remplacée par une tache brillante.

Enfin, si l'incidence continue à croître, les épaisseurs correspondantes au même anneau continueront à diminuer, ainsi que les diamètres des anneaux, jusqu'à l'incidence rasante, auquel cas $\frac{\beta}{2}$ deviendra, pour les anneaux noirs et brillants,

$$\frac{-2\pi}{2}, \quad 0, \quad \frac{2\pi}{2}, \quad \frac{4\pi}{2},\ldots,$$

$$\frac{-\pi}{2}, \quad \frac{\pi}{2}, \quad \frac{3\pi}{2},\ldots.$$

Le premier anneau obscur formera une nouvelle tache centrale, chaque ordre d'anneau aura diminué d'une unité, et les anneaux auront repris la position indiquée par la théorie de Fresnel.

Ces faits sont exactement ceux que nous avons précédemment décrits. Il importe cependant de remarquer que la théorie donne pour tous les maximas une valeur égale, et qu'il n'en est pas de même de l'expérience. Au moment de l'incidence principale, quand les anneaux obscurs ont pris la place des anneaux brillants, et que la tache centrale a été remplacée par un maximum, il présente une intensité beaucoup moindre que les autres; ce qui semblerait indiquer un fait dont les théories ne tiennent pas compte, c'est que sur des épaisseurs d'air aussi faibles, la quantité de lumière réfléchie n'est pas égale à celle qui rebondit sur une couche plus épaisse; cette conséquence se reproduira

dans la suite et résultera de phénomènes beaucoup plus saillants.

Je me contente aujourd'hui de montrer l'accord entre les formules et la marche générale des expériences, ayant vérifié dans mon Mémoire sur la réflexion de la lumière à la surface des corps transparents les formules elles-mêmes.

Je ferai seulement remarquer que si l'on compare les positions des anneaux réfléchis quand la lumière est polarisée dans les azimuts de 90 degrés ou de o degré, les épaisseurs sont $2e\cos i + \frac{\delta}{2\pi}$ et $2e\cos i$, et que leur différence est précisément égale à $\frac{\delta}{2\pi}$; la mesure des diamètres sous diverses incidences serait donc le meilleur moyen à employer pour trouver δ, elle conduirait sans doute à des vérifications aussi complètes que celles qu'on a pu constater dans mon Mémoire.

Il résulte de cette discussion que la lumière polarisée successivement dans les plans principaux, produit deux systèmes d'anneaux qui ne se superposent pas, et si l'on emploie de la lumière naturelle, les anneaux manifestés seront un mélange des deux systèmes que nous venons d'étudier; par suite, ils ne seront pas absolument noirs, mais ils offriront seulement des alternatives brillantes et sombres. Il est bon, toutefois, de faire observer que l'angle δ ne prenant de valeurs sensibles que dans le voisinage de l'angle de polarisation, la séparation des deux systèmes d'anneaux ne sera sensible que dans ce cas.

En second lieu, l'intensité des rayons réfléchis est toujours plus grande quand elle est polarisée dans l'azimut de o degré que dans celui de 90 degrés, et la différence est d'autant plus sensible qu'on est plus près de l'angle de polarisation, de sorte que dans les cas où les deux systèmes sont le plus séparés, celui qui est polarisé perpendiculairement au plan d'incidence se réduit à une intensité si

faible, qu'il n'est pas aperçu, et que les anneaux observés suivent les lois réservées seulement au cas où la lumière est polarisée dans l'azimut de o degré. C'est aussi en raison de cette faible intensité que M. Arago n'a pas constaté les inversions de position des maximas et des minimas que nous avons décrites; les rayons lui ont paru s'éteindre, alors qu'ils ne faisaient que s'affaiblir (*).

Nous sommes amené maintenant à étudier le cas beaucoup plus compliqué, où la lumière est polarisée dans un plan quelconque; alors elle se décompose, comme dans tous les cas analogues, en deux vibrations dirigées dans les azimuts principaux, et subissant des actions qui rendent leurs intensités et leurs phases différentes. Nous sommes donc obligé de calculer d'abord ces phases : c'est ce que nous allons faire.

Pour la composante polarisée dans le plan d'incidence, nous avons, d'après la formule (4),

$$\tang \varphi = \frac{(\nu^2-1)\cos\frac{\beta}{2}}{(\nu^2+1)\sin\frac{\beta}{2}} = \frac{\sin^2(i-r)-\sin^2(i+r)}{\sin^2(i-r)+\sin^2(i+r)}\cot\frac{\beta}{2}$$

$$= \frac{-4\sin i\cos i\sin r\cos r}{2(\sin^2 i\cos^2 r+\sin^2 r\cos^2 i)}\cot\frac{\beta}{2},$$

$$\tang \varphi = \frac{-2\cot\frac{\beta}{2}}{\frac{n\cos r}{\cos i}+\frac{\cos i}{n\cos r}}.$$

La phase de la composante polarisée perpendiculairement au plan d'incidence est donnée par la formule (2) :

(*) M. Arago opérait d'ailleurs avec une lentille et un verre plan; dans ce cas, il y a une réflexion à la première surface du verre supérieure, une autre à la seconde du verre inférieure, et les rayons ainsi réfléchis se supperposant, rendent à peu près impossible la manifestation des phénomènes que j'étudie.

$$\operatorname{tang}\varphi' = \frac{V^2\cos\left(\frac{\beta}{2}+2\delta''\right)-\cos\left(\frac{\beta}{2}+2\delta'\right)}{V^2\sin\left(\frac{\beta}{2}+2\delta''\right)+\sin\left(\frac{\beta}{2}+2\delta'\right)}$$

$$= \frac{\cos\frac{\beta}{2}(V^2\cos 2\delta''-\cos 2\delta')-\sin\frac{\beta}{2}(V^2\sin 2\delta''+\sin 2\delta')}{\sin\frac{\beta}{2}(V^2\cos 2\delta''+\cos 2\delta')+\cos\frac{\beta}{2}(V^2\sin 2\delta''+\sin 2\delta')}.$$

On a

$$V^2 = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\,\frac{B^2}{A^2},$$

$$\operatorname{tang}\delta' = \varepsilon\sin i\operatorname{tang}(i-r),\qquad \operatorname{tang}\delta'' = \varepsilon\sin i\operatorname{tang}(i+r),$$

$$\sin^2\delta' = \frac{\varepsilon^2\sin^2 i\operatorname{tang}^2(i-r)}{1+\varepsilon^2\sin^2 i\operatorname{tang}^2(i-r)},$$

$$= \frac{\varepsilon^2\sin^2 i\sin^2(i-r)}{\cos^2(i-r)+\varepsilon^2\sin^2 i\sin^2(i-r)},$$

$$= \frac{\varepsilon^2\sin^2 i\sin^2(i-r)}{A^2},$$

$$\sin\delta' = \frac{\varepsilon\sin i\sin(i-r)}{A},$$

$$\cos\delta' = \frac{\cos(i-r)}{A};$$

d'où l'on déduit, en négligeant les termes en ε^2 qui disparaissent à cause de leur petitesse devant les termes en ε,

$$\sin 2\delta' = \frac{2\varepsilon\sin i\sin(i-r)\cos(i-r)}{A^2},$$

$$\cos 2\delta' = \frac{\cos^2(i-r)}{A^2}.$$

On obtiendra de même, en remplaçant $(i-r)$ par $(i+r)$,

$$\sin 2\delta'' = \frac{2\varepsilon\sin i\sin(1+r)\cos(1+r)}{B^2},$$

$$\cos 2\delta'' = \frac{\cos^2(1+r)}{B^2},$$

et ensuite

$$V^2\sin 2\delta'' = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\,\frac{2\varepsilon\sin i\sin(i+r)\cos(i+r)}{A^2},$$

$$V^2\cos 2\delta'' = \frac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\,\frac{\cos^2(i+r)}{A^2},$$

[redacted]

$$\operatorname{tang}\varphi' = \frac{\cos\frac{\beta}{2}\left[\begin{array}{l}\cos^2(i+r)\dfrac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i-r)}\\ -\cos^2(i-r)\end{array}\right] - \sin\frac{\beta}{2}\left[\begin{array}{l}\dfrac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i-r)}\,2\varepsilon\sin i\sin(i+r)\cos(i+r)\\ -2\varepsilon\sin i\sin(i-r)\cos(i-r)\end{array}\right]}{\sin\frac{\beta}{2}\left[\begin{array}{l}\dfrac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\cos^2(i+r)\\ +\cos^2(i-r)\end{array}\right] + \cos\frac{\beta}{2}\left[\begin{array}{l}\dfrac{\sin^2(i-r)}{\sin^2(i+r)}\,2\varepsilon\sin i\sin(i+r)\cos(i+r)\\ +2\varepsilon\sin i\sin(i-r)\cos(i-r)\end{array}\right]}$$

$$= \frac{[\sin(i-r)\cos(i+r)-\sin(i+r)\cos(i-r)]\left\{\left[\begin{array}{l}\sin(i-r)\cos(i+r)\\ +\sin(i+r)\cos(i-r)\end{array}\right]\cos\frac{\beta}{2} - 2\varepsilon\sin i\,[\sin(i-r)\sin(i+r)]\sin\frac{\beta}{2}\right\}}{\left[\begin{array}{l}\sin^2(i-r)\cos^2(i+r)\\ +\sin^2(i+r)\cos^2(i-r)\end{array}\right]\sin\frac{\beta}{2} + 2\varepsilon\sin i\left[\begin{array}{l}\sin^2(i-r)\sin(i+r)\cos(i+r)\\ +\sin^2(i+r)\sin(i-r)\cos(i-r)\end{array}\right]\cos\frac{\beta}{2}}$$

$$= \frac{-\sin 2r\left[\sin 2i\cos\frac{\beta}{2} - 2\varepsilon\sin i(\sin^2 i\cos^2 r - \sin^2 r\cos^2 i)\sin\frac{\beta}{2}\right]}{2(\sin^2 i\cos^2 i + \sin^2 r\cos^2 r)\sin\frac{\beta}{2} + 2\varepsilon\sin i(\sin^2 i\cos^2 r - \sin^2 r\cos^2 i)\sin 2i\cos\frac{\beta}{2}}$$

$$= \frac{-2\cos\frac{\beta}{2} + 2\varepsilon\sin i\,\dfrac{\sin^2 i\left(\dfrac{n^2-1}{n^2}\right)}{\sin i\cos i}\sin\frac{\beta}{2}}{\left(\dfrac{n\cos i}{\cos r} + \dfrac{\cos r}{n\cos i}\right)\sin\frac{\beta}{2} + 2\varepsilon\sin i\,\dfrac{\sin^2 i\,\dfrac{n^2-1}{n^2}}{\sin r\cos r}\cos\frac{\beta}{2}},$$

$$\operatorname{tang}\varphi' = \frac{-2\cot\frac{\beta}{2} + 2\varepsilon\sin i\operatorname{tang} i\,\dfrac{n^2-1}{n^2}}{\dfrac{n\cos i}{\cdots}\ \dfrac{\cos r}{\cdots} + 2\varepsilon\sin i\operatorname{tang} r\,(n^2-1)\cot\frac{\beta}{2}}$$

Connaissant les valeurs de tang φ' et de tang φ, il nous serait maintenant facile de trouver l'expression générale de tang $(\varphi' - \varphi)$; mais nous remarquerons que si dans la formule précédente on suppose $\varepsilon = 0$, elle devient

$$\text{tang}\,\varphi' = \frac{-2\cot\frac{\beta}{2}}{n\frac{\cos i}{\cos r} + \frac{\cos r}{\cos i}},$$

et cette valeur approchée ne diffère de la valeur exacte que d'une quantité très-petite, que l'expérience, dans l'état actuel de nos moyens d'investigation, constaterait très-difficilement. Nous réduirons dès lors le problème à cette première approximation, et nous aurons

$$(1)\quad \text{tang}\,(\varphi' - \varphi) = \frac{-2\sin\frac{\beta}{2}\cos\frac{\beta}{2}\left(n - \frac{1}{n}\right)\left(\frac{\cos r}{\cos i} - \frac{\cos i}{\cos r}\right)}{4\cos^2\frac{\beta}{2} + \left(n + \frac{1}{n}\right)^2 + \left(\frac{\cos r}{\cos i} - \frac{\cos i}{\cos r}\right)^2 \sin^2\frac{\beta}{2}}.$$

Nous voyons dès lors que les deux composantes du mouvement réfléchi auront une anomalie; c'est-à-dire que la lumière sera polarisée elliptiquement. Cette anomalie variera de la manière suivante quand β croîtra. Pour $\frac{\beta}{2} = 0$, tang $\varphi' - \varphi$ est nulle, elle prend ensuite une valeur négative et croissante jusqu'à $\frac{\beta}{2} = 45°$; elle devient alors égale à un maximum

$$\text{tang}\,(\varphi' - \varphi) = \frac{-2\left(n - \frac{1}{n}\right)\left(\frac{\cos r}{\cos i} - \frac{\cos i}{\cos r}\right)}{\left(n + \frac{1}{n}\right)^2 + \left(\frac{\cos r}{\cos i} + \frac{\cos i}{\cos r}\right)^2};$$

après quoi elle diminue jusqu'à zéro quand $\frac{\beta}{2} = 90°$, puis elle prend des valeurs positives numériquement égales aux précédentes quand $\frac{\beta}{2}$ croît de 90 à 180 degrés.

C'est-à-dire que si l'on suppose l'intervalle compris entre deux anneaux obscurs consécutifs divisé en quatre parties égales, l'anomalie croît dans le premier quart de zéro à un maximum, et diminue dans le second du même maximum à zéro, en conservant des valeurs négatives; dans les deux autres quarts, elle reprend les mêmes valeurs, mais avec des signes contraires.

La valeur maximum de l'anomalie est nulle dans les cas particuliers des incidences nulle et rasante, et entre ces incidences elle croît jusqu'à une certaine limite, pour décroître ensuite. On remarquera qu'elle n'est jamais égale à 90 degrés, c'est-à-dire que la polarisation ne sera jamais circulaire. Sous l'angle de polarisation, cette valeur maximum de l'anomalie sera égale seulement à 11 degrés, c'est-à-dire à peu près à la neuvième partie d'un quart d'ondulation.

Pour pouvoir calculer tous les phénomènes, il faut non-seulement avoir l'anomalie, mais le rapport des intensités des rayons composants, ce qui se fera d'après les principes connus. Si l'on appelle A l'azimut de polarisation du rayon incident, et tang A′ le rapport des amplitudes dans le rayon réfléchi, on aura

$$\operatorname{tang}^2 A' = \operatorname{tang}^2 A \frac{I_1}{I} = (\operatorname{tang}^2 A) \frac{V^2 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} \left[(1 - \rho^2)^2 + 4 \rho^2 \sin^2 \frac{\beta}{2} \right]}{\rho^2 \sin^2 \frac{\beta}{2} \left[(1 - V)^2 + 4 V^2 \sin^2 \frac{\beta_1}{2} \right]}.$$

Cette formule fera connaître l'azimut de polarisation du rayon réfléchi quand l'anomalie sera nulle.

La discussion complète de ces formules nous conduirait à trouver la position et le rapport des axes dans le rayon elliptique réfléchi, mais elle nous engagerait dans des calculs fort compliqués qui ne seraient pas justifiés par l'importance des résultats. Nous bornerons cette discussion aux points que l'expérience nous a fait constater.

La polarisation sera rectiligne sous toutes les incidences

quand $\sin \frac{\beta}{2} = 0$ dans un azimut,

$$\tan^2 A' = \frac{V^2 \sin^2 \frac{\beta_1}{2}}{0} \; \frac{(1 - v^2)^2 \tan^2 A}{(1 - V^2)^2 + 4V^2 + \sin^2 \frac{\beta}{2}} = \infty .$$

Donc on apercevra les anneaux réfléchis ordinaires sous toutes les incidences dans l'image extraordinaire de l'analyseur quand il sera perpendiculaire au plan de polarisation.

On ne les apercevra que dans cette position, tant que $\frac{\beta_1}{2}$ ou $\left(\frac{\beta}{2} + \delta\right)$ différera sensiblement de $\frac{\beta}{2}$, c'est-à-dire dans le voisinage de l'angle de polarisation; mais quand on fera l'observation sous des incidences très-différentes de cet angle, alors δ sera nul, et

$$\tan A' = \frac{0}{0}.$$

Les anneaux réfléchis ordinaires seront vus dans une position quelconque des deux images et seront persistants, ce qui était d'ailleurs évident, puisque les deux systèmes d'anneaux élémentaires coïncident alors, et qu'ils sont complétement noirs.

La lumière des anneaux est encore polarisée quand $\cos \frac{\beta}{2} = 0$ dans un azimut,

$$\tan^2 A' = \frac{V^2}{v^2} \cos^2 \delta \frac{(1 + v^2)^2}{(1 - V^2)^2 + 4 V^2 \cos^2 \delta} \tan^2 A ,$$

azimut variable avec l'incidence; et quand on mettra la section principale de l'analyseur parallèle à cet azimut, on verra paraître un second système d'anneaux correspondant aux anneaux transmis dans l'image extraordinaire. On produira donc à volonté les anneaux transmis, mais aux incidences éloignées de celle de la polarisation; ils seront accompagnés des anneaux réfléchis, qui ne s'éteindront jamais, tandis que sous des incidences voisines, les deux systèmes

d'anneaux paraîtront séparément pour des azimuts différents, *fig.* 7.

Le cas de l'angle de polarisation nous a fourni un résultat expérimental curieux dont l'explication est très-simple.

Nous avons déjà dit que la plus grande valeur que pût prendre l'anomalie se réduisait dans ce cas à la neuvième partie d'un quart d'onde, elle peut dès lors être considérée comme nulle; seulement, comme elle est négative de $\frac{\beta}{2} = 0$ à $\frac{\beta}{2} = 90°$, et positive de $\frac{\beta}{2} = 90°$ à $\frac{\beta}{2} = 180°$, les deux rayons réfléchis pourront alors être considérés comme étant de signe contraire dans le premier cas; alors tang A′ sera négative, et de même signe dans le second, et tang A′ sera positive. On aura de plus $\delta = 90°$, alors

$$\text{tang A}' = \mp \text{tang A} \cot \frac{\beta}{2} \frac{V}{v} \sqrt{\frac{(1 - v^2)^2 + 4 v^2 \sin^2 \frac{\beta}{2}}{(1 - V^2)^2 + 4 V^2 \cos^2 \frac{\beta}{2}}},$$

et l'on obtiendra les résultats exprimés dans le tableau suivant, où l'on a placé en regard les valeurs correspondantes de $\frac{\beta}{2}$ et de tang A′ :

$\frac{\beta}{2} = n\pi$, tang A′ $= -\infty$,

$\frac{\beta}{2} = n\pi + 45$, tang A′ $= -$ tang A $\frac{V}{v} \sqrt{\frac{(1 + v^4)}{1 + V^4}}$,

$\frac{\beta}{2} = n\pi + 90$, tang A′ $= 0$,

$\frac{\beta}{2} = n\pi + 135$, tang A′ $= +$ tang A $\frac{V}{v} \sqrt{\frac{1 + v^4}{1 + V^4}}$,

$\frac{\beta}{2} = n\pi + 180$, tang A′ $= +\infty$.

Par conséquent, si l'on fait faire au prisme analyseur une

demi-révolution complète, en plaçant la section principale successivement dans les azimuts — 90°, 0, + 90°, ou 90, 180, 270 degrés, les anneaux obscurs de l'image extraordinaire se placeront dans les intervalles compris entre $\frac{\beta}{2} = n\pi$ et $\frac{\beta}{2} = n\pi + 180°$, c'est-à-dire qu'ils passeront de la tache noire au premier anneau obscur, et en général de chaque anneau au suivant. Après cette demi-révolution, le prisme analyseur se retrouvera dans sa position primitive, et si l'on continue à le tourner, on reproduira le même mouvement dans les anneaux, qui auront ainsi l'air de se produire au centre et de s'étaler en se poursuivant, comme les ondes formées sur la surface d'un liquide.

Anneaux transmis.

La théorie des anneaux transmis peut s'établir par une suite de calculs analogues que nous ne répéterons pas dans les détails, attendu que nous en avons donné tous les éléments. En voici les résultats.

Quand la lumière a été polarisée dans le plan d'incidence, on a

(*a*) $$J = \frac{(1 - \rho^2)^2}{(1 - \rho^2) + 4\rho^2 \sin^2 \frac{\beta}{2}},$$

(*b*) $$\text{tang}\ \varphi_1 = -\cot \varphi.$$

Quand elle est polarisée perpendiculairement, on trouve

(*c*) $$J' = \frac{(1 - V^2)^2}{(1 - V^2)^2 + 4V^2 \sin^2 \frac{\beta_1}{2}},$$

(*d*) $$\text{tang}\ \varphi'_1 = -\cot \varphi'.$$

Les formules (*a*) et (*b*) montrent que l'intensité des rayons réfractés n'est jamais nulle, qu'elle devient seulement un minimum quand $\sin \frac{\beta}{2} = 1$ pour la première, et quand $\sin \frac{\beta_1}{2} = 1$ pour la seconde.

La première de ces formules justifie les lois connues des anneaux transmis, la seconde nous indique, pour le cas où la lumière est polarisée dans l'azimut de 90 degrés, des phénomènes analogues à ceux que nous avons constatés dans la réflexion, et cependant l'expérience n'accuse rien d'analogue. C'est qu'en effet, dans la formule (c), les alternatives de maximas et de minimas qui ont lieu quand $\sin \frac{\beta_1}{2} = 1$ ou $\frac{\beta_1}{2} = 0$ ne se sépareront de celles qu'on obtient par la formule (a) que dans le voisinage de l'angle de polarisation, et dans ce cas, V^2 étant presque nul, elles seront si peu apparentes, que la lumière émergente semblera également intense en tous les points du faisceau. Dès lors la théorie de Fresnel suffira pour expliquer tous les phénomènes, et puisque l'influence des termes en ε ne se fait pas sentir, nous les supprimerons.

Quand la lumière incidente aura été polarisée dans un azimut A, le rapport des intensités des rayons réfractés sera donné par $\tang^2 A'$ dans la formule

$$\tang^2 A' = \frac{J'}{J} \tang^2 A = \frac{(1 - V^2)^2 \left[(1 - v^2)^2 + 4 v^2 \sin^2 \frac{\beta}{2}\right]}{(1 - v^2)^2 \left[(1 - V^2)^2 + 4 V^2 \sin^2 \frac{\beta}{2}\right]};$$

tang A' exprimera, en outre, l'azimut de polarisation du rayon réfléchi dans les cas où l'anomalie sera nulle.

Les formules (b) et (d) donnent

$$\tang(\varphi'_1 - \varphi_1) = \tang(\varphi' - \varphi).$$

La différence de marche des rayons réfractés sera donc la même que pour les rayons réfléchis en chaque point de la lame mince; par suite, elle sera nulle pour $\cos \frac{\beta}{2} = 0$ et pour $\sin \frac{\beta}{2} = 0$.

Dans le premier cas, c'est-à-dire pour les épaisseurs qui

correspondent aux anneaux obscurs réfractés, la polarisation rectiligne sera rétablie dans l'azimut

$$\text{tang } A' = \text{tang } A \frac{(1 - V^2)(1 + v^2)}{(1 + V^2)(1 - v^2)},$$

$$\text{tang } A' = \text{tang } A \frac{\dfrac{n \cos r}{\cos i} + \dfrac{\cos i}{n \cos r}}{\dfrac{n \cos i}{\cos r} + \dfrac{\cos r}{n \cos i}} = \frac{(n^2 + 1) - 2 \sin^2 i}{(n^2 + 1) - \left(n^2 + \dfrac{1}{n^2}\right) \sin^2 i} \text{ tang } A,$$

c'est-à-dire que tang A' = tang A quand $i = 0$, et qu'elle diminue quand l'incidence augmente, jusqu'à

$$\text{tang } A' = \frac{(n - 1) n^2}{(n + 1)} \text{ tang } A$$

quand l'incidence est rasante.

D'où il résulte que si l'on place la section principale dans l'azimut A', la lumière de l'image extraordinaire s'éteindra complétement pour $\cos \frac{\beta}{2} = 0$, et l'on verra les anneaux obscurs transmis; mais on les verra avec un changement notable, car, au lieu d'être de simples minimas, ils seront absolument noirs, et l'on pourrait mesurer leur position avec la plus grande facilité.

Lorsque $\sin \frac{\beta}{2}$ sera égal à zéro, la lumière sera encore polarisée rectilignement dans l'azimut

$$\text{tang } A' = \text{tang } A \frac{(1 - V^2)(1 - v^2)}{(1 - V^2)(1 - v^2)} = \text{tang } A.$$

Ainsi, l'analyseur étant placé dans un azimut constant égal à celui de la lumière incidente, on verra dans l'image extraordinaire des anneaux correspondant à $\sin \frac{\beta}{2} = 0$, c'est-à-dire aux anneaux réfléchis; ils auront comme eux une tache noire au centre, et varieront comme eux avec l'incidence.

Quand on fait les expériences, elles vérifient ces conséquences d'une manière parfaite.

Déformation des anneaux au voisinage de la réflexion totale.

Les phénomènes que nous venons d'étudier jusqu'ici trouvent dans les formules de M. Cauchy une explication facile. Ceux qui nous restent à décrire sont tout à fait en dehors des prévisions; on ne peut en rendre raison que d'une manière vague. Peut-être sont-ils des conséquences simples de lois connues, peut-être exigeront-ils de nouveaux développements de la théorie.

Quand on produit des anneaux colorés entre deux prismes, dont l'un a une surface convexe, et qu'on les éclaire par la lumière blanche, ils s'étalent à mesure qu'ils s'agrandissent, perdent toute netteté et disparaissent sous des incidences encore très-éloignées de la réflexion totale; mais si l'on fait usage d'une lumière homogène, et en particulier de celle que produit l'alcool salé; au moment où les anneaux vont faire place à la lumière totalement réfléchie, on voit les anneaux obscurs se séparer en plusieurs alternatives de lumière et d'obscurité, comme si ces anneaux, d'abord confondus, se séparaient au voisinage de la réflexion totale; toutefois, les apparences sont loin d'être nettes, et l'on croit reconnaître, à la fatigue de l'œil et aux efforts qu'on est obligé de faire, que les anneaux ne se forment pas au même lieu, mais à des points plus ou moins éloignés, ce qui ne permet pas de les voir distinctement tous à la fois.

Mais ces apparences deviennent très-marquées, quand on éclaire l'appareil avec la lumière qui sort d'une fente étroite, et qu'on décompose préalablement avec un prisme. Les expériences sont représentées dans la *fig.* 2, *Pl. III;* le rayon incident AB donne lieu à un spectre RV qui éclaire les deux prismes en contact; l'observateur reçoit les rayons en R'V', et, à cause du croisement des rayons, il aperçoit un spectre réfléchi dont les rayons violets sont à sa gauche et les rayons

rouges à sa droite : c'est dans ce spectre que se montrent les anneaux.

Sous une incidence qui n'est pas très-grande, ils ne présentent rien de particulier que leur extrême netteté; quand l'inclinaison augmente, ils grandissent extraordinairement, et on peut les suivre jusqu'à la limite de la réflexion totale, sans que les anneaux obscurs aient cessé d'être bien accusés et très-minces.

Mais ils subissent alors une singulière transformation. Chaque anneau obscur se borde d'une frange très-brillante immédiatement en contact avec lui et d'une très-petite largeur; elle est extérieure ou placée sur sa convexité du côté des rayons violets, elle est intérieure ou située dans sa concavité du côté des rayons rouges : on dirait que l'anneau est en saillie sur le fond, qu'il est éclairé d'un côté et qu'il porte des ombres sur l'autre.

L'inclinaison continuant à augmenter, on voit naître dans l'espace brillant alors très-étendu qui sépare deux anneaux, des lignes sombres dues sans doute à des interférences d'un autre ordre, qui toutes sont bordées d'une frange brillante et présentent les mêmes apparences que l'anneau principal. Avec une lunette destinée à les grossir, on en compte jusqu'à cinq, et l'on croirait voir une série de petites saillies séparées par de petits sillons, mais moins grandes et moins creuses que celles de l'anneau principal.

Ces apparences gagnent en éclat et en largeur à mesure que les anneaux s'élargissent: on a peine alors à distinguer l'anneau principal des interférences secondaires; on atteint bientôt l'incidence de la réflexion totale pour les rayons rouges, alors les anneaux cessent d'être fermés, ils offrent un point de rebroussement, et se continuent par deux branches verticales, accompagnées elles-mêmes d'interférences secondaires, *fig.* 4. Ensuite ils se réduisent à des arcs très-peu concaves, *fig.* 5, et présentent leur plus complète multiplicité; puis, grandissant toujours, ils sortent

du champ de vision. On peut voir assez bien ces phénomènes sans avoir un premier prisme pour décomposer la lumière; il suffit d'éclairer l'appareil par un rayon sortant d'une fente tombant en SA dans une direction presque rasante, il suit la route ABCD et émerge en E. Je réussis du moins à les voir ainsi avec des prismes hexagonaux dont l'indice est 1,615.

Il serait bien difficile de donner de ces phénomènes une explication à l'abri de toute objection. Cependant, sans recourir à des principes nouveaux, sans compliquer les hypothèses sur lesquelles repose la théorie de la lumière, on peut signaler une cause de déformation des anneaux sous une incidence très-oblique; on la trouve dans la disposition même des appareils qui servent à les produire.

Dans le calcul que nous avons fait précédemment, et qui résume la théorie des anneaux, nous avons supposé, *fig.* 1, *Pl. III,* que le rayon qui émergeait suivant AS était la superposition du rayon qui se réfléchit en A et de tous ceux qui, entrés aux points C, E, G, etc., ont traversé la lame mince 2, 4, 6, 8 fois; nous avons supposé que ces derniers rayons avaient avec le premier des différences de marche égales à $\frac{\lambda}{2}$, $\frac{2\lambda}{2}$, $\frac{3\lambda}{2}$, etc.: c'était évidemment supposer que la lame mince d'air est à faces parallèles, ou bien que les points C, E, G, sont assez rapprochés pour qu'on puisse ne pas tenir compte de l'inclinaison des faces. Or aucune de ces conditions ne s'applique au cas actuel, car $AC = \frac{\lambda \sin i}{\cos^2 i}$, quantité qui, malgré la petitesse de λ, croît avec l'incidence et atteint, quand $i = 88°$, une valeur égale environ à 1 millimètre. Notre calcul ne se soutient donc plus dans ce cas, et l'on peut, sans le reprendre avec plus de généralité, montrer comment les phénomènes doivent se modifier quand i sera très-grand.

Supposons que le point de contact des verres soit placé

vers le point O ; alors, si le rayon CBA est en retard de $\frac{\lambda}{2}$, le premier anneau obscur sera vu en A.

Le rayon E′E aura, après avoir traversé quatre fois la lame mince, une différence de marche plus grande que $\frac{2\lambda}{2}$; mais, si l'on prend un point A′ situé du côté du point O, il existera un rayon qui émergera en ce point après avoir traversé quatre fois la lame mince, sous des épaisseurs plus petites, et qui par conséquent aura une différence de marche moindre. Supposons-la égale à $\frac{2\lambda}{2}$; alors il concordera avec le rayon réfléchi en A′, et il y aura une frange brillante.

Il en sera de même du rayon entré en G, il aura une interférence plus grande que $\frac{3\lambda}{2}$; mais un autre rayon entrant dans la lame à une distance plus voisine de O pourra émerger en A″ avec un retard de $\frac{3\lambda}{2}$, et donner une frange sombre, et il est facile de voir que les points A, A′, A″ se rapprocheront du point A quand l'incidence diminuera, et s'en écarteront quand elle augmentera. On voit donc que l'anneau unique sous l'incidence normale se dédoublera, sous une incidence très-oblique, en plusieurs anneaux qui se rapprocheront du point de contact.

Le contraire aura lieu si nous supposons le point de contact placé vers O′; en effet, les interférences réelles seront toutes plus petites que celles que nous avons supposées, et il faudra s'écarter du point O′ pour retrouver les lieux des interférences secondaires; ainsi, le dédoublement des anneaux se fera dans l'une des moitiés des anneaux, en plaçant les interférences secondaires vers le centre, dans l'autre moitié en les en écartant, ce qui est conforme à ce que nous avons constaté.

Pour donner à l'explication précédente un plus grand

degré de probabilité, nous ferons remarquer que si les incidences sous lesquelles les rayons se réfléchissent dans l'intérieur de la lame mince ne sont pas très-grandes, chaque réflexion diminue notablement l'intensité du faisceau lumineux, et il est permis, dans une première approximation, de négliger les rayons qui ont été réfléchis intérieurement plus d'une fois. Mais il n'en est pas de même quand on s'approche de la réflexion totale; le rayon qui pénètre dans la lame mince s'y propage en rasant la surface antérieure, et les réflexions se faisant sous une incidence voisine de 90 degrés, n'affaiblissent presque pas le rayon. On doit donc en tenir compte.

Cette observation nous permet d'aller au-devant de quelques expériences qui nous restent à décrire. Supposons qu'en maintenant les incidences très-obliques, nous examinions les anneaux vus par réfraction; les rayons émergents auront été réfléchis dans la lame mince 0, 2, 4, 6 fois, et leurs intensités, très-faibles dans ce cas, seront presque égales, quel que soit le nombre des réflexions. Si donc on en prend deux qui ont été réfléchis n et n' fois, ils auront une différence de marche exprimée généralement par $e(n' - n)\cos i$, en prenant pour la valeur de e l'épaisseur moyenne de la lame d'air traversée entre les réflexions consécutives. Toutes les fois que cette expression sera égale à un multiple impair d'ondulation, il se produira une frange obscure, et l'on verra une frange brillante quand le multiple sera un nombre pair; les franges obscures seront ainsi données par l'épaisseur, qui satisfait à la relation

$$e(n' - n)\cos i = (m^2 + 1)\frac{\lambda}{2},$$

d'où

$$e = \frac{(m^2 + 1)\frac{\lambda}{2}}{(n' - n)\cos i}.$$

Les franges obscures déduites de cette formule générale

seront en nombre infini, et ne coïncideront avec les anneaux réfractés ordinaires que dans des cas particuliers. Ainsi, le premier des anneaux obscurs observés habituellement, résulte de l'interférence des deux rayons réfractés qui auront été réfléchis o et 2 fois, ayant une différence de marche égale à $\frac{\lambda}{2}$, et alors

$$e = \frac{\frac{\lambda}{2}}{2 \cos i}.$$

Mais si dans la formule générale on pose $m = 1$ en laissant à n' et n des valeurs quelconques, on aura

$$e = \frac{\frac{\lambda}{2}}{(n' - n) \cos i}.$$

Il existera donc un nombre infini d'anneaux qui se placeront entre le point de contact et le premier des anneaux obscurs ordinaires.

En général, il est évident que les franges obscures n'auront pas toutes le même degré de netteté; car, bien que l'affaiblissement du rayon, après chaque réflexion, soit très-petit, il n'est pas nul, et le nombre des réflexions augmentant, les franges produites seront de moins en moins marquées.

En second lieu, m, n' et n pouvant prendre des valeurs tout à fait indépendantes, les franges successives ne seront pas équidistantes; quelques-unes seront superposées, et le phénomène n'aura aucune régularité apparente.

Disons maintenant comment l'expérience justifie ces prévisions.

J'éclaire les deux prismes qui m'ont servi dans le cours de ces recherches par la lumière solaire passant à travers une fente étroite, j'incline la lame mince sur la direction des rayons incidents, et il arrive un moment où le rayon réfracté va disparaître et se changer en un faisceau totale-

ment réfléchi; alors on voit se produire un spectre d'une intensité assez faible, et sillonné d'anneaux disposés sans aucun ordre apparent. Si l'inclinaison augmente, ils se transforment en des courbes qui ressemblent à des paraboles ayant un axe commun perpendiculaire aux arêtes des prismes, et passant par le point de contact; ces courbes s'éloignent ou se rapprochent quand l'inclinaison augmente ou diminue. Je les ai représentées dans la *fig.* 6; elles sont fines et très-serrées vers leurs sommets, elles s'élargissent et se séparent quand on s'en éloigne. Quoique l'irrégularité de leur disposition soit évidente, on doit dire qu'il y en a plusieurs qui se remarquent par leur largeur et leur netteté plus grande, et surtout par ce caractère particulier, qu'elles sont doubles et séparées par une raie brillante bien dessinée; elles se reproduisent plusieurs fois à des intervalles à peu près réguliers: ce sont probablement celles qui correspondent aux plus petites valeurs de n et de n'.

J'ai eu l'occasion de produire des effets analogues, et probablement dus à la même cause, en remplaçant l'appareil précédent par des prismes quelconques réunis par une de leurs faces : il suffit de coller le long d'une des arêtes de l'un d'eux une feuille de papier, et de les poser l'un contre l'autre, en les fixant soit avec de la cire, soit avec un fil; on les expose à un mince faisceau de lumière solaire dans les mêmes conditions d'incidence.

A la limite de la réfraction, on voit comme précédemment se projeter un spectre; il est sillonné de bandes parallèles aux arêtes, qui sont les unes très-larges et très-noires, les autres plus étroites et moins tranchées: l'aspect qu'elles offrent rappelle celui des raies de Fraunhofer, c'est-à-dire qu'elles sont disposées avec aussi peu de régularité, mais elles n'ont rien de commun quant à leur situation et leur origine. Quand on varie la position du prisme, elles paraissent rester à la même place, tandis que les couleurs du spectre se déplacent; de sorte qu'une même

raie se voit tantôt dans le rouge, tantôt dans le violet.

Une autre particularité digne d'être remarquée, c'est que pour les voir distinctement, il faut placer l'écran qui les reçoit à une distance déterminée derrière les appareils, comme si ces franges se formaient au foyer d'une lentille. On peut les projeter à une grande distance avec une lentille, et les agrandir autant qu'on le veut : elles sont alors très-nettes, très-larges et extrêmement nombreuses.

Je n'entrerai pas, au sujet de ce phénomène, dans de plus grands détails, et je n'ajouterai rien à l'explication générale que j'en ai donnée. Essayer de calculer les lois de ces apparences, ce serait se condamner à des formules compliquées, pour un cas particulier d'interférences qui ne conduirait à aucune conséquence théorique.

Conclusions.

J'ai montré dans ce Mémoire, qu'en éclairant avec de la lumière polarisée deux prismes de verre entre lesquels on produit des anneaux :

1°. Si la lumière est polarisée perpendiculairement au plan d'incidence, les anneaux réfléchis diminuent en diamètre quand l'inclinaison augmente, se transforment, sous l'angle de polarisation, en anneaux à centre blanc, et ensuite le premier anneau obscur vient former une nouvelle tache centrale ;

2°. En polarisant la lumière dans un azimut quelconque, et recevant sur un analyseur la lumière réfléchie ou réfractée, on peut produire à volonté les anneaux à centre blanc ou les anneaux à centre noir ;

3°. Sous l'angle de polarisation on peut, en imprimant à l'analyseur un mouvement continu de rotation, voir les anneaux se former au centre, et grandir continûment comme les ondes qui se produisent sur un liquide agité;

4°. J'ai donné la théorie de ces phénomènes en calculant

les interférences des rayons au moyen de la théorie de M. Cauchy;

5°. Sous une incidence voisine de la réflexion totale, les anneaux réfléchis éclairés par une lumière homogène se séparent en plusieurs séries d'anneaux distincts, résultant d'interférences d'un autre ordre;

6°. Les anneaux réfractés font place, sous la même incidence, à une infinité de bandes brillantes et obscures disposées sans ordre apparent;

7°. J'ai essayé de montrer la cause de ces déformations.

MÉMOIRE SUR LES ALLIAGES, CONSIDÉRÉS SOUS LE RAPPORT DE LEUR COMPOSITION CHIMIQUE;

PAR M. A. LEVOL.

PREMIÈRE PARTIE.

Les alliages peuvent être compris dans le nombre des composés dont l'étude chimique présenterait, soit pour les arts industriels, soit pour la science elle-même, le plus haut degré d'intérêt; cependant, depuis les travaux des anciens métallurgistes, on pourrait presque dire depuis ceux des alchimistes, l'étude des alliages a été à peu près abandonnée, et l'on cherche vainement dans les meilleurs ouvrages, à l'égard des plus importants d'entre eux, les renseignements qu'ils procurent sur les composés non métalliques les plus dépourvus d'utilité. Ces combinaisons, dans lesquelles les métaux qui les constituent acquièrent presque toujours de nouvelles propriétés, si souvent précieuses, en produisant, pour ainsi dire, comme l'a si bien exprimé M. Dumas, de nouvelles substances métalliques, ne méritent certes pas l'oubli dans lequel les chimistes les laissent depuis si longtemps.

J'ai entrepris, dans la mesure de mes forces, de m'occuper de cette étude qui, pour moi, se résume presque entiè-

rement en ces questions : *Les alliages sont-ils de simples mélanges en proportions quelconques, une sorte de dissolution réciproque des métaux, ou bien les métaux qui les constituent formeraient-ils des combinaisons en proportions définies?*

Aucun chimiste ne s'est encore prononcé d'une manière définitive à cet égard, et l'on en trouve la raison dans l'absence de renseignements suffisants sur cette matière.

Le nom d'*alliage,* donné aux composés que l'on peut obtenir en fondant ensemble certaines substances métalliques, semble rappeler, par son défaut de précision, le vague des idées sur la véritable nature de ces composés. En effet, tandis que certains chimistes penchent à les regarder comme de véritables combinaisons chimiques, obéissant comme celles-ci aux lois des proportions définies, d'autres, au contraire, paraissent plus disposés à les considérer comme des composés qui n'offriraient aucunes proportions fixes et déterminées parmi le nombre illimité des proportions diverses qu'ils peuvent présenter. Si, à priori, nous adoptons la première manière de voir, nous trouvons d'abord en sa faveur, parmi les faits acquis à la science, que tous les métaux ne sont point susceptibles de contracter cette union qui produit les alliages. En vain tentons-nous, par exemple, d'allier le zinc avec le bismuth, le fer avec l'argent, le mercure avec le platine, etc., nous ne pouvons y parvenir : on parvient bien à obtenir par la fusion un mélange intime de zinc et de bismuth, d'argent et de fer; mais au moment où ils se solidifient, les deux métaux se séparent, chacun d'eux occupe alors la place assignée par sa pesanteur spécifique, et retient à peine quelque trace du métal auquel il était intimement mélangé pendant la fusion. En second lieu, dans les cas les plus ordinaires, les densités calculées diffèrent dans les alliages de leurs densités déterminées expérimentalement, et il en est de même des fusibilités. Enfin, on trouve dans la nature certains alliages dont les éléments

sont en proportions définies, et si, dans nos expériences, nous ne réussissons que difficilement à obtenir des alliages ainsi constitués, cela tient évidemment à l'état physique qu'affectent la plupart des métaux. On peut, en effet, comparer le métal excédant, et qui trouble l'harmonie, à une sorte d'eau mère qui, au moment de la cristallisation d'un sel, se solidifierait pêle-mêle avec ce sel, et s'opposerait ainsi à ce qu'on pût discerner sa véritable composition.

D'après ces considérations, j'ai cru pouvoir, avec quelques chimistes, admettre à priori, comme point de départ de mon travail, que les alliages sont, dans de certaines limites, de véritables combinaisons définies, très-faibles à la vérité (1), et que parmi ces composés, ceux dont les proportions s'écartent des rapports atomiques ne sont autre chose que des mélanges pouvant être représentés par une combinaison définie, souillée en quelque sorte par l'excès du métal surabondant; et pour reconnaître, parmi les alliages que je formais de toutes pièces en proportions atomiques, ceux dans lesquels ces rapports pouvaient persister dans les lingots, j'avais recours à un examen approfondi de leur composition, basé sur des analyses exactes et multipliées des différentes parties de leur masse. Le caractère d'une véritable combinaison chimique étant incontestablement, et en première ligne, la plus complète homogénéité, il est évident qu'après avoir, par exemple, constaté l'hété-

(1) L'affinité est si peu énergique entre les substances métalliques, même entre celles qui paraissent douées de l'affinité la plus prononcée, que pour produire la désunion de deux métaux, il suffit ordinairement d'une influence tout à fait incapable d'amener la décomposition d'une combinaison correspondante, où l'un des deux éléments métalliques se trouve remplacé, je suppose, par un métalloïde. Je citerai comme exemple le laiton, ou alliage de cuivre et de zinc, et l'arséniure de cuivre; sans aucun doute, le zinc a pour le cuivre une affinité bien manifeste, et cependant la chaleur suffit pour les séparer, tandis que l'arsenic, beaucoup plus volatil que le zinc, ne saurait être éliminé du cuivre par la seule influence de la chaleur. Le cuivre a donc pour l'arsenic une affinité très-supérieure à celle qu'il montre pour le zinc.

rogénéité d'un alliage que j'avais formé suivant des rapports atomiques entre les deux métaux, j'étais fondé à le considérer comme un simple mélange, tandis qu'au contraire la constatation de son homogénéité me permettait de me prononcer, sauf toutefois le cas d'isomorphisme, sur la constitution atomique réelle de l'alliage ainsi exploré.

Étude des alliages formés d'argent et de cuivre.

Malgré l'extrême importance des alliages que forment ensemble l'argent et le cuivre, alliages qui, comme chacun sait, sont employés dans tous les systèmes monétaires et pour la confection des objets d'orfévrerie, les plus volumineux Traités de chimie et de métallurgie en disent moins à leur égard que n'en sait l'essayeur le moins versé dans l'étude de ces sciences, et les observations mêmes des anciens chimistes sur ce sujet ont assez généralement été omises dans les ouvrages de leurs successeurs; je n'aurai donc à présenter qu'un très-court historique sur cette question.

La composition de quelques monnaies d'argent de l'antiquité prouve incontestablement que, de bonne heure, les hommes ont reconnu la possibilité d'allier en toutes proportions l'argent avec le cuivre. On a donc employé l'argent allié de cuivre pour faire des monnaies, soit par fraude, soit parce qu'on en avait reconnu l'utilité, à une époque où l'on employait le plus généralement l'argent vierge pour cet usage; mais il paraît que, jusque vers le milieu du siècle dernier, on avait admis qu'une fois fondus l'un avec l'autre, dans des proportions quelconques et dans cet état bien mélangés, l'argent et le cuivre formaient un tout homogène. Or, si cela est exact tant que la matière reste liquide, il n'en est plus de même lorsqu'elle s'est solidifiée. Crammer, dans sa *Docimasie,* avait déjà parlé, quoique d'une manière très-vague, de certaines inégalités de titre dans les lingots d'argent à bas titre

refroidis brusquement; mais Jars a été beaucoup plus explicite dans un Mémoire qu'il publia en 1769, et qui se trouve reproduit dans son *Voyage métallurgique*, publié après sa mort, par son frère, en 1774 (*voir* le tome III, page 270). Suivant Jars, dans les lingots provenant de la fonte du billon (alliage d'argent et de cuivre à bas titre), le titre de la partie centrale présente d'autant plus d'infériorité relativement à celui des parties extérieures, que les parois de la lingotière où ils ont été coulés se trouvaient plus refroidies; ce qu'il attribue à une sorte de répulsion des corps en fusion pour les corps froids, répulsion qui serait plus forte de la part du cuivre que de celle de l'argent, à cause de la différence de fusibilité des deux métaux. A part cette ridicule explication, à laquelle Jars s'était sans doute laissé entraîner par la mauvaise physique du temps, l'observation relative à l'infériorité de titre des parties centrales dans les matières basses est très-exacte (1) : à l'époque de

(1) Dans ce même Mémoire, très-intéressant, Jars ajoute que la méthode la plus sûre pour obtenir le titre exact de pareils alliages serait celle usitée en Allemagne, et qui consiste à puiser une petite quantité de la matière fondue au moyen d'un petit creuset, et à la couler dans un bain d'eau agitée, à l'aide d'un balai; l'essai des petites grenailles ainsi obtenues fournirait, dit-il, exactement le titre du bain. Autre part, il ajoute que dans les ateliers monétaires de l'Allemagne, pour avoir exactement le titre d'un bain d'alliage d'argent, les essayeurs en prélèvent un petit lingot, qu'ils laminent convenablement, qu'ils grattent pour le nettoyer, et dont ils font l'essai pour établir le titre de la masse entière. Nous ne savons pas mieux faire aujourd'hui, ce sont encore les mêmes moyens auxquels nous avons recours; et ces moyens, ou au moins le dernier que Jars avait vu employer dans les monnaies de l'Allemagne, on les employait également en France à la même époque.

Il est facile de se rendre compte de l'exactitude à laquelle on arrive par cette méthode, qui a reçu la dénomination d'*essai à la goutte*. En effet, sur une aussi petite masse de matière que celle qui compose une goutte, les perturbations produites par la *liquation* deviennent insensibles; or cette masse représente très-exactement, quoique sur une très-petite échelle, la composition du bain au moment où elle a été prélevée, et elle présente sur le lingot l'avantage de pouvoir être entièrement absorbée dans la détermination du titre : le raisonnement vient donc corroborer la sanction d'une

Crammer et de Jars, c'était donc un fait établi que l'hétérogénéité des alliages d'argent et de cuivre à bas titre. Mais ces savants n'ont point parlé des alliages d'argent à des titres élevés, sur lesquels ils n'avaient apparemment pas eu occasion d'expérimenter; or ces alliages présentent aussi de fortes inégalités, comme on le verra dans le cours de ce Mémoire, mais ce nouveau fait n'a été reconnu que beaucoup plus tard, ainsi que je vais le rapporter. Ce ne fut, en effet, que vers 1823 que l'attention fut rappelée sur ce sujet, par suite de difficultés qui s'élevèrent en France dans le commerce des métaux précieux, relativement à de fortes inégalités de titre reconnues par les essayeurs du commerce sur des matières d'argent à bas titre : c'était bien là le cas de

---

longue pratique, relativement à l'excellence du mode d'essai à la goutte; néanmoins j'ai été curieux de faire une expérience dont les résultats, selon moi, prouvent encore en faveur de ce mode d'essai, ou plutôt de ce mode de prélèvement des essais. Voici en quoi elle consiste : On sait, et je l'ai rappelé au commencement de ce Mémoire, qu'il n'est pas possible de former d'une manière stable l'alliage de zinc et de bismuth. Les deux métaux, unis pendant la fusion, se séparent lors de leur solidification; cela posé, j'ai voulu savoir ce qui arriverait si je cherchais à essayer à la goutte un pareil alliage; pour cela, j'ai fondu ensemble, avec les précautions nécessaires pour éviter l'oxydation, 9 grammes de zinc et 12 grammes de bismuth, ce qui devait fournir un alliage formé, sur 100 parties, de

Zinc.............	42,86
Bismuth..........	57,14

Les deux métaux ayant été bien brassés, j'ai aussitôt coulé la matière fondue, en grenailles, dans un bain d'eau froide; les plus grosses grenailles donnèrent, sur 100 parties :

Zinc..	43,45
Bismuth.....	56,55

et les plus petites :

Zinc.............	41,45
Bismuth..........	58,55

Je pense que les différences que présentent ces résultats ne dépassent point les limites de l'erreur que comportent des analyses de cette nature, et il me semble qu'ils peuvent autoriser à conclure une fois de plus que ce mode de prélèvement des essais ne laisse rien à désirer sous le rapport de l'exactitude.

se rappeler les importantes observations de Jars et de Crammer; mais elles étaient déjà oubliées, à ce qu'il paraît, car on attribua d'abord la cause de ces inégalités à un mauvais *brassage* : cependant, comme des refontes successives avec des brassages multipliés ne produisirent aucun amendement, il fallut bien chercher cette cause autre part. L'administration des monnaies décida alors que des expériences seraient faites au laboratoire des essais, établi près d'elle dans l'hôtel des Monnaies de Paris, sous la direction de M. Darcet, alors inspecteur général des essais, dans le but de lever cette difficulté. Pour répondre au désir de l'administration des monnaies, on fit dans ce laboratoire, pendant les années 1824 et 1825, avec de l'argent et du cuivre purs, une série de lingots variés de titre depuis 100 millièmes ou 1 dixième de fin, et dans lesquels l'argent croissait par dixièmes jusqu'au titre monétaire; on fit même exceptionnellement l'alliage à 950 millièmes, puis tous ces lingots furent analysés dans leurs différentes parties, tant externes qu'internes, pour établir aussi exactement qu'on le pouvait faire à cette époque, c'est-à-dire par des essais de voie sèche, la teneur en argent de chaque partie explorée.

Ce travail, très-intéressant et très-consciencieux, est jusqu'ici resté dans les archives de l'administration; mais, quoique inédit, comme il a toujours été libéralement communiqué depuis son exécution à toutes les personnes qui ont travaillé au laboratoire des essais, je crois pouvoir en rapporter ici les principaux résultats : je crois même que c'est un devoir pour moi de constater, autant que cela m'est possible, à quel point cette question avait été amenée, alors que j'ai commencé à m'en occuper.

Il a d'abord été établi par ce travail, que, non-seulement les alliages d'argent et de cuivre à bas titres, mais encore, ce qu'on ignorait auparavant, ceux à des titres élevés, présentent dans leur composition des inégalités entre les parties centrales et les parties extérieures, et, de plus, qu'il y a

cette différence, sous ce rapport, entre les matières à bas titre et à haut titre, que, tandis que les premières sont moins riches vers les parties centrales des lingots que vers leur périphérie, les matières à haut titre, au contraire, sont moins riches dans cette partie que vers le centre. L'argent allié de 50 à 300 millièmes de cuivre, c'est-à-dire aux titres de 950 à 700 millièmes de fin, est dans le premier cas, et l'argent allié de 300 à 900 millièmes de cuivre, ou de 700 à 100 millièmes de fin, dans le second (1).

En arrêtant l'exécution de ce travail, l'administration des monnaies ne pouvait avoir pour objet, on le conçoit, l'étude de la question qui nous occupe sous le point de vue scientifique; aussi les expériences furent-elles dirigées uniquement vers le but qu'elle se proposait, celui de chercher un moyen de rendre homogènes les matières d'argent alliées de cuivre, afin d'éviter la perturbation que le fâcheux état de choses qui venait d'être signalé pouvait produire dans les transactions. Après de nombreuses tentatives dans cette direction, on crut devoir conclure qu'il n'était pas permis d'espérer obtenir un pareil résultat. On dut donc se borner à constater le fait et sa gravité, c'est-à-dire les limites entre lesquelles la teneur de chaque alliage examiné pouvait osciller, et il fut reconnu que le seul moyen praticable d'obtenir le titre exact d'une masse d'argent alliée de cuivre consistait à la fondre, à bien brasser la matière en fusion, puis à l'essayer sur la goutte, sans s'inquiéter alors des inégalités de titre qui se produiraient inévitablement pendant la soli-

---

(1) Je dois dire que cette vérité avait été plutôt devinée qu'aperçue dans ce travail; en effet, le refroidissement s'opérant d'une manière très-inégale dans les lingotières ouvertes, dans lesquelles les matières étaient coulées, il en résultait que, selon le titre de ces matières, la partie médiane de la surface du lingot présentait en réalité tantôt le maximum, tantôt le minimum, de sorte que l'on n'a pu arriver à la conclusion importante qui a été le résultat des expériences, qu'en comparant, pour chaque lingot en particulier, le titre de la partie centrale avec le *titre moyen* des essais faits sur *toutes les parties superficielles*.

dification de cette masse, inégalités paraissant résulter de la production d'un phénomène analogue à celui auquel donne naissance l'opération métallurgique connue sous le nom de *liquation*, d'où l'adoption du même terme pour exprimer l'effet observé sur les lingots d'argent allié de cuivre.

Depuis cette époque, des travaux du même genre ont encore été entrepris, à ma connaissance, par divers observateurs; mais les résultats qu'ils ont obtenus n'ayant reçu, jusqu'à présent, aucune espèce de publicité, je ne puis entrer dans aucun détail sur ce qui les concerne; je me permettrai seulement de faire observer sur ce que j'en sais, que ces travaux ont eu pour principal objet l'étude de l'alliage à 900 millièmes, c'est-à-dire de notre titre monétaire, la plupart du temps sous forme de lingots coulés *à ciel ouvert*, ou dans des lingotières de formes assez irrégulières, et sans qu'on se soit préoccupé en aucune manière de rechercher si la loi des proportions définies ne pourrait pas s'appliquer aux composés formés d'argent et de cuivre, de même qu'elle s'applique à l'ensemble des substances non métalliques, et même à certains alliages et amalgames.

En ce qui me concerne, pour étudier de mon côté cette question d'une manière rationnelle, sans cesser d'être pratique, voici sur quoi je me suis fondé; j'en ai déjà dit un mot, mais il est bon d'y revenir avec plus de détails. Considérant d'abord que, le plus généralement, les matières d'argent reçoivent leurs formes dans des lingotières de fonte de fer, je ne me suis point écarté à cet égard des usages établis. Mes lingotières furent donc faites en fonte de fer; mais quant à leur figure, elle diffère complétement de celle des lingotières ordinaires, qui présentent à peu près la forme d'une auge de maçon. Or la matière y étant coulée à ciel ouvert, on conçoit qu'avec une pareille forme et de telles circonstances, le refroidissement doit s'opérer d'une manière fort inégale; mes lingotières, au contraire, sont closes. Elles présentent intérieurement une forme géométrique

régulière et des plus simples, le cube ou mieux la sphère, à laquelle je me suis définitivement arrêté; elles sont de deux pièces, et la matière y arrive par un *jet* conique de plusieurs centimètres de hauteur, qui s'oppose au refroidissement direct de la matière par l'air extérieur, lequel, dans le mode de coulage à ciel ouvert, occasionne des inégalités de titre produites par la différence très-grande de conductibilité de l'air et de la lingotière. Il était donc permis d'admettre, à priori, que des lingotières closes, comme sont les miennes, et en outre de forme régulière, permettraient d'obtenir plus d'accord, ou, pour mieux dire, plus de symétrie dans les différentes parties de chaque zone de liquation, et c'est, en effet, ce que l'expérience a démontré. En admettant, en outre, aussi à priori, que le cuivre pouvait se combiner avec l'argent en proportions définies, j'ai été conduit à former des alliages calculés d'après cette manière de voir (1), et dans lesquels l'existence des effets de liquation a été scrupuleusement recherchée. On verra, dans ce qui va suivre, à quelles conséquences m'ont conduit les expériences faites à ce nouveau point de vue que les premiers expérimentateurs, je le répète, avaient complétement négligé de prendre en considération.

Les résultats qui vont suivre ont été obtenus sur des lingots ayant tantôt la forme d'un cube, tantôt celle d'une sphère; ces lingots furent d'abord analysés superficiellement, puis intérieurement, après avoir été sciés en deux parties égales, la section passant par l'axe du jet, comme on le voit sur les dessins.

Voici les dimensions réelles des cubes et sphères que j'obtenais et qui pesaient de 600 à 700 grammes, jet non compris :

---

(1) Je me suis pourtant écarté à cet égard de mon plan, à l'occasion des alliages à 900 et à 950 millièmes, à cause de leur importance, soit dans la fabrication de nos monnaies d'argent, soit dans celle des médailles et de l'orfévrerie françaises.

Cube: hauteur, 42 millimètres.

Les jets avaient environ 50 millimètres de hauteur, 8 millimètres de largeur en bas et 17 en haut.

Sphère : diamètre, 50 millimètres.

Les jets avaient environ 50 millimètres de hauteur, 12 millimètres de largeur en bas et 21 en haut.

Dans quelques cas, les jets eux-mêmes ont aussi été analysés, et je n'ai jamais négligé de faire l'essai à la goutte. En se reportant des lettres indiquées sur les dessins aux mêmes lettres placées en regard des titres trouvés sur chaque lingot, il sera facile de connaître exactement le résultat obtenu pour chaque partie explorée.

Conformément au plan que je m'étais tracé, j'ai dû d'abord examiner, comme le plus simple de tous, l'alliage Ag + Cu, dont le titre est représenté par 773^{m},3. Cet alliage a donné lieu aux observations suivantes :

Alliage Ag + Cu, *sous la forme cubique.* (Fig. 1, *Pl. III.*)

Titre calculé			773^{m},3
Titre de la goutte			773,15
Parties extérieures	Angles	A	771,05
		B	772,10
	Arêtes	C	770,15
		D	770,90
		E	771,70
		F	772,30
	Faces	G	771,30
		H	770,50
Centre		I	783,18
Parties intérieures excentriques		J	781,50
		K	773,40

Le titre moyen des parties extérieures égale 771,25.

Ce titre est *inférieur* à celui de la goutte, que nous considérons comme le titre vrai de 1^{m},90.

La plus grande différence de titre observée égale 13^{m},03, entre le centre et l'arête C.

Alliage Ag + Cu, *sous la forme sphérique.* (Fig. 2.)

	m
Titre calculé...........	773,3
Titre de la goutte.......	774,175

		m
Parties extérieures.............	A......	773,29
	B......	772,90
	C......	772,90
	D......	772,80
	E......	772,90
	F......	772,90
Centre.........................	G......	785,95
Parties intérieures excentriques...	H......	775,60
	I......	775,10
	J......	775,60
	K......	775,60
Pied du jet..................	L......	773,60

Le titre moyen des parties extérieures égale 772^{m},95.

Ce titre est *inférieur* à celui de la goutte de 1^{m},225.

La plus grande différence de titre observée égale 13^{m},15 entre le centre et la partie extérieure D.

Résumé.

L'alliage Ag + Cu offre peu d'homogénéité; *le fin*, c'est-à-dire la proportion d'argent, y croît progressivement depuis les parties extérieures jusqu'au centre, où il est le plus abondant.

L'expérience avec la sphère ayant donné des résultats plus concordants qu'avec le cube sur les points disposés symétriquement les uns aux autres, on s'est borné à la forme sphérique dans les expériences suivantes, à l'exception de celles qui concernent les titres de 900 et de 950 millièmes.

Pour ma seconde expérience, j'ai dû passer à un alliage

plus cuivreux que le précédent, les anciens travaux, comme je l'ai dit, ayant fait pressentir que, dans l'argent à bas titre, la partie centrale est moins riche que les parties extérieures, et l'inverse s'étant fait remarquer dans mon premier alliage. Le second alliage que j'examinai dut donc être $Ag + Cu^2$, dont je vais faire mention à présent.

Alliage $Ag + Cu^2$, *sous la forme sphérique.* (Fig. 3.)

Titre calculé		630^m,35
Titre de la goutte		631,925
Parties extérieures	A	634^m,00
	B	633,30
	C	633,30
	D	633,00
	E	633,30
	F	633,00
Centre	G	619,00
Parties intérieures excentriques	H	631,85
	I	631,40
Jet	J, *tête*	632,80
	K, *pied*	630,90
	L, *centre*	630,60

Le titre moyen des parties extérieures égale 633^m,31.

Ce titre est *supérieur* de 1^m,385 à celui de la goutte.

La plus grande différence de titre observée sur cet alliage s'élève à 15 millièmes, du centre à la partie extérieure A.

Il est remarquable que cette dernière partie et le pied du jet, quoique contigus, présentent cependant une différence de titre qui s'élève à plus de 3 millièmes.

Résumé.

Il y a fort peu d'homogénéité dans l'alliage $Ag + Cu^2$; le fin y croît rapidement du centre vers les parties extérieures, où il est à son maximum.

Le jet offre le même phénomène, quoique dans des limites

beaucoup plus restreintes, vu l'exiguïté des dimensions.

Les résultats obtenus sur ces deux alliages différents, formés atomiquement, confirment très-bien les conséquences déduites du travail fait au laboratoire des essais il y a plus de vingt années, à savoir qu'il existe deux séries d'alliages d'argent et de cuivre parfaitement distinctes : l'une où la proportion de l'argent augmente du centre vers les parties extérieures, tandis que dans l'autre l'effet inverse se produit constamment. Ce fait important étant bien constaté, il devint de toute évidence pour moi qu'entre les deux alliages $Ag + Cu$ et $Ag + Cu^2$, il devrait y en avoir un où les effets de la liquation seraient nuls, et je dirigeai la suite de mes recherches vers sa découverte, en examinant successivement des alliages atomiques compris entre ces deux limites. Ces alliages furent :

$Ag^2 + Cu^3$	$Ag^2 + Cu^5$	$Ag^3 + Cu^4$
(=694,50)	(=671,73)	(=718,93)

Le premier donna lieu aux observations suivantes, qui sont fort curieuses.

Alliage $Ag^2 + Cu^3$, *sous la forme sphérique.* (Fig. 4.)

Titre calculé		m 694,50	
Titre de la goutte		693,70	
Parties extérieures	A	693,65	Moyenne, 693,34
	B	693,65	
	C	694,00	
	D	693,75	
	E	694,00	
	F	694,00	
Centre . . . G	1er essai	693,65	Moyenne, 693,71
	2e essai	693,40	
	3e essai	694,10	
Parties intérieures excentriq., mais situées à la même hauteur que le centre	H	693,75	
	I	693,75	

J'avais jusqu'alors ainsi procédé : l'essai des parties situées extérieurement étant fait, je sciais la sphère par le diamètre passant dans l'axe du jet, puis j'essayais premièrement le centre de la section, c'est-à-dire le point le plus distant des parties extérieures, et dont le titre, par cela même, devait offrir, d'après mes premières observations, avec la teneur de ces parties, le maximum de discordance en plus ou en moins. Or, en continuant de suivre cette méthode à l'occasion de l'alliage $Ag^2 + Cu^3$, les résultats obtenus sur les parties centrales durent me porter à penser que j'avais résolu le problème que je cherchais ; et je le crus d'autant plus facilement, que de nouveaux essais sur des parties voisines donnèrent aussi, comme on l'a vu, des résultats sensiblement d'accord avec ceux obtenus sur les parties extérieures comme sur le centre lui-même. Empressé de répéter cette expérience, je ne multipliai pas davantage les analyses sur cette sphère, je la remis au creuset et procédai aux essais de la nouvelle sphère qu'elle fournit. Voici les résultats de ces essais, *fig.* 5 :

Titre de la goutte........ 694^{m},10

Parties extérieures...............		A.........	694,10
		B....... ..	694,80
		C....... ...	694,45
		D.	694,10
		E.........	694,45
		F....... ..	694,10
Centre.........................	G	1er essai	693,80
		2e essai.	693,75
Parties intérieures excentriques	situées *plus haut* que le centre.......	H........	690,35
		I.........	690,35
	situées *plus bas* que le centre.......	J.........	696,20
		K.........	696,90

Pour cette fonte, le titre moyen des parties extérieures égale 694^{m},33 ; ce titre est donc sensiblement d'accord avec

celui de la goutte. Celui des essais du centre égale 693,775, qui en diffère également fort peu.

La plus grande différence de titre observée dans cet alliage est de $6^{m},55$ (entre K et H ou I).

Résumé.

Voici certainement un résultat fort remarquable et le seul de ce genre que j'aie obtenu dans le cours de mon travail. Dans cet alliage, dont le centre est presque d'accord avec la goutte et les parties extérieures, les deux métaux paraissent tendre à se séparer pendant le refroidissement, de manière à occuper chacun la place assignée par la pesanteur spécifique.

Il est à remarquer que les parties haute et basse, qui diffèrent, au maximum, de $6^{m},55$, donnent un titre moyen à très-peu près d'accord avec le titre de la goutte. La moyenne est de 694,45.

Cette tendance à se désorganiser d'une manière particulière en se solidifiant, est sans doute la cause pour laquelle cet alliage produit facilement des cristaux; j'ai en effet obtenu, par le refroidissement très-lent d'une masse pesant à peu près 1 kilogramme, des octaèdres de plusieurs millimètres de côté.

J'ai essayé, sans aucun succès, du procédé de décantation au moyen duquel on fait cristalliser le bismuth, etc.; mais ce procédé est tout à fait impropre dans ce cas, à cause de l'oxydabilité très-grande de la matière. Avec un peu d'habitude, on réussit bien à l'aide du procédé de Mongez, qui se trouve décrit ainsi qu'il suit dans les *Opuscules chimiques et physiques* de Bergman (tome II, page 18) : « Il tient la » partie inférieure du creuset dans les charbons ardents ou » dans du sable rougi au feu, et lorsque la surface du métal, » exposée à l'air froid, s'est consolidée, il fait couler la » partie fluide par un trou pratiqué vers le bas, et qu'il ne » bouche à cet effet qu'avec de la terre de coupelle ; il en

» résulte une espèce de géode tapissée d'assez beaux cris-
» taux. »

Alliage $Ag^3 + Cu^4$, *sous la forme sphérique.* (Fig. 6.)

Titre calculé		671^m,73
Titre de la goutte		672,9
Parties extérieures	A	673,90
	B	673,35
	C	673,90
	D	673,90
	E	673,60
	F	673,90
Centre	G — 1er essai	671,90
	G — 2e essai	671,70
Parties intérieures excentriques	H	672,90
	I	671,90
	J	671,90
	K	673,25

Résumé.

Le titre moyen des parties extérieures est de 673^m,75 ; il *excède* de 1^m,95 celui des essais du centre, qui est de 671^m,8 seulement.

Les résultats fournis par cet alliage n'offrent de l'intérêt qu'en ce sens, qu'ils font entrevoir la possibilité d'obtenir un *alliage homogène* formé d'argent et de cuivre ; la plus grande différence qu'il présente n'est, en effet, que de 2^m,20 (entre le deuxième essai du centre et plusieurs des résultats obtenus sur les parties extérieures) ; en outre, le centre étant à un titre moins élevé que les autres parties, on peut encore en conclure que l'alliage homogène doit être moins cuivreux.

Alliage $Ag^3 + Cu^4$, *sous la forme sphérique.* (Fig. 7.)

Titre calculé	718^m,93
Titre de la goutte	718,32

		m
Parties extérieures	A.	717,70
	B.	718,06
	C.	718,06
	D.	718,06
	E.	718,06
	F.	718,06
Centre	G.	718,13
Parties intérieures excentriques	H.	717,96
	I.	718,13
	J.	718,32
	K.	718,06
	L.	718,13
	M.	718,13
	N.	718,13
	O.	718,06
Jet	P, *tête*	717,88
	Q, *pied*	718,06

Évidemment tous ces titres sont d'accord dans les limites que comporte la précision des analyses; le problème cherché me parut donc être résolu dès ce moment; mais, pour me confirmer d'une manière absolue dans cette opinion, de nouvelles expériences me parurent nécessaires : pour cela, j'opérai d'abord la refonte de la sphère dont je viens de rapporter les titres :

La goutte donna $720^{m},925$.

Les parties extérieures	A.	721,30
	B.	721,10
	C.	721,10
	D.	721,10
	E.	721,50
	F.	721,50

Une rebarbe qui se trouvait accidentellement à la partie opposée au jet, $721^{m},10$.

Centre	G.	721,60

Les parties extérieures excentriques	H.......	721,60
	I.......	721,30
	J.......	721,60
	K.......	720,90
	L.......	721,60
	M.......	721,30
	N.......	721,30
	O.......	721,30

Résumé.

En présence de résultats aussi concordants, il était impossible de se refuser à reconnaître que l'alliage $Ag^3 + Cu^4$, coulé en vase clos, ne présentait pas la plus complète homogénéité ; mais en serait-il de même lorsqu'on viendrait à le couler à ciel ouvert, comme on le fait ordinairement pour les lingots? J'ai cru devoir m'occuper de vérifier le fait; je le fis d'abord sur un lingot carré, de 2 centimètres d'épaisseur sur 4 de côté. Ce lingot donna, à ses parties supérieure et inférieure, et à son centre, exactement le même titre; enfin, je dus à l'obligeance de M. Dierickx, directeur de la fabrication à la Monnaie de Paris, de pouvoir opérer beaucoup plus en grand. Un lingot très-épais, pesant 22 kilogrammes, allié tout exprès au titre de 719 millièmes dans sa fonderie, et qu'il voulut bien mettre à ma disposition, fournit tous titres concordants, soit à l'extérieur, soit dans *toutes* ses parties centrales ; j'ajouterai qu'une lame de 20 centimètres de longueur sur $4^c,50$ de largeur, provenant d'un lingot de plusieurs centimètres d'épaisseur coulé à ciel ouvert, et réduit par le laminage à l'épaisseur d'une pièce de 5 francs, ayant été fendue longitudinalement en neuf parties égales, chacune d'elles donna encore un même titre. Je ne crois pas qu'il soit possible d'élever la moindre objection contre de pareils résultats ; j'admettrai donc que l'alliage $Ag^3 + Cu^4$ est homogène dans toutes ses parties. Mais est-il seul dans ce cas

parmi les alliages d'argent et de cuivre? Je suis très-porté à le croire, et je l'admets d'après l'ensemble de mes expériences, qui démontre, en effet, que lorsque les alliages, même atomiques, sont à des titres supérieurs à la teneur de celui-ci, l'argent se porte alors de préférence au centre des lingots, tandis que l'inverse se produit lorsqu'ils lui sont inférieurs, c'est-à-dire que c'est dans ce cas le cuivre qui abonde vers le centre.

Au premier aperçu, la formule assez extraordinaire Ag^3Cu^4, qui se rapporte à cet alliage homogène, pourrait porter à penser qu'il serait constitué comme le minium, c'est-à-dire ainsi qu'il suit : $AgCu^2 + 2\,AgCu$, ou bien comme l'oxyde rouge de manganèse et l'oxyde de fer magnétique, de cette manière $AgCu + Ag^2Cu^3$; mais ces hypothèses ne sont point admissibles, puisque nous avons établi que les alliages $Ag + Cu$, $Ag + Cu^2$, $Ag^2 + Cu^3$, n'ont point d'homogénéité.

D'un autre côté, si l'on part, comme le veulent plusieurs chimistes, du protoxyde de cuivre pour déterminer l'équivalent du cuivre, on arrive alors pour cet alliage à la formule

$$Ag^3\,Cu^2,$$

qui offre de nombreux exemples en chimie.

J'ai été curieux de connaître la densité de l'alliage dont il s'agit, et je l'ai trouvée de 9,897 sur un lingot, et 9,912 sur un autre; la moyenne égale 9,9045. Sa densité calculée étant de 9,998, il y a donc, par suite de la combinaison, une légère expansion dans cet alliage.

Des résultats rapportés plus haut, découle cette conséquence importante pour la pratique, savoir : que le titre d'un alliage d'argent et de cuivre étant donné, on peut prédire si c'est l'argent ou bien le cuivre qui dominera, soit dans la partie centrale, soit dans la partie extérieure, car la solution de ce problème se résume ainsi qu'il suit pour les deux séries dans lesquelles rentre nécessairement

un alliage quelconque d'argent et de cuivre :

Alliage au titre de $718^m,93$...	le centre = l'extérieur.
Série supérieure ou de 1 000 millièmes à $718^m,93$......	le centre + élevé que l'extérieur.
Série inférieure ou de $718^m,93$ à 1 millième.............	le centre — élevé que l'extérieur.

J'aurais pu borner mon travail à ce qui précède, mais j'ai cru utile de l'étendre encore par l'étude des effets de la liquation dans trois autres alliages, l'un atomique, qui complétera la série des formules simples

$$Ag + Cu \quad \text{et} \quad Ag + Cu^2 : \quad \text{c'est} \quad Ag^2 + Cu;$$

les deux autres, non atomiques, mais très-intéressants à étudier, à cause de l'importance de leurs usages : je veux parler de l'alliage à 950 millièmes, que l'on emploie en France pour confectionner la majeure partie des objets d'orfèvrerie et les médailles d'argent, mais principalement de l'alliage à 900 millièmes, avec lequel on fabrique la monnaie d'argent, non-seulement en France, mais encore dans plusieurs autres États.

Voici quels sont les résultats fournis par ces différents alliages :

Alliage $Ag^2 + Cu$, *sous la forme sphérique.* (Fig. 8.)

Titre calculé........ 872 millièmes.
Titre de la goutte.... 873 millièmes.

		m
Parties extérieures	A..................	872,60
	B..................	872,20
	C..................	872,60
	D..................	872,20
	E..................	872,40
	F..................	873,00
Centre............	G..................	881,78
Parties intér. excentriques.........	G' (très-près du centre).	880,91
	H..................	875,00
	I..................	875,00
	J..................	875,00
	K..................	875,30

Le titre moyen des parties extérieures est de 872m,50; il est *inférieur* de 9m, 28 à celui du centre.

Résumé.

Cet alliage confirme la règle que nous venons d'établir; il ne présente, du reste, d'autre intérêt que de fournir un exemple de plus, bien constaté dans la série supérieure.

Alliage fait à 950 millièmes, coulé sous la forme cubique.
(Fig. 9.)

Titre de la goutte... 947 millièmes (1).

		m
Angles......	A...........	946,50
	B....	947,20
	C...........	947,44
Arête.......	D...........	947,20
Côtés.......	E...........	947,20
	F...........	947,00
Centre......	G...........	950,00
Jet.........	H, *pied*......	947,67

Pour les parties extérieures, la moyenne est de 947m,09
La plus grande différence de titre observée est de 3m,5
(entre l'angle A et le centre).

Même alliage refondu sous la forme sphérique. (Fig. 10.)

Titre de la goutte..... 948m,39

Parties extérieures.	A.......	947,91
	B.......	947,91
	C.......	949,91
	D.......	947,20
	E.......	947,39
	F.......	947,91
Centre.........	G.......	950 millièmes à deux essais

(1) C'est sans doute par suite d'une légère erreur dans la pesée des métaux qui ont servi à le former, que cet alliage, qui devait ressortir à 950 millièmes *au moins*, à cause de l'oxydation partielle du cuivre, n'est ressorti qu'à 947 millièmes, titre de la goutte.

Pour les parties extérieures, la moyenne est ici de $947^m,70$.

La plus grande différence de titre égale $3^m,08$ (entre D et le centre).

Résumé.

Il résulte évidemment de ces deux expériences que l'alliage à 950 millièmes présente, du centre aux parties extérieures des lingots, une liquation faible, il est vrai, mais pourtant très-appréciable et constante, la *partie centrale* étant toujours la *plus riche*.

Alliage fait à 900 millièmes, coulé sous la forme sphérique.
(Fig. 11.)

Titre de la goutte... $901^m,34$

		m
Parties extérieures...	A................	900,00
	B................	898,43
	C................	898,87
	D................	898,65
	E................	898,87
	F................	898,87
Centre.............	G................	907,31
Parties intérieures excentriques.......	H................	901,34
	I................	901,12
	J................	901,12
	K................	901,34
Jet..............	L, *tête*...........	902,01
	M, *partie inférieure*..	900,44
	N, *pied*...........	899,55

Le titre moyen des parties extérieures égale $898^m,95$. Différence *en moins* avec le titre de la goutte égale à $2^m,39$.

La plus grande différence du titre est ici de $8^m,88$ (entre le centre et le point B).

Même alliage refondu sous la forme cubique. (Fig. 12.)

		Titre de la goutte....	903^{m},13	
Parties extérieures...	Angles.	A........	900,44	Moy., 900,06
		B........	899,55	
		C........	900,44	
		D........	900,44	
		E........	899,77	
		F........	899,77	
	Arêtes.	G........	900,89	Moy., 900,14
		H........	900,00	
		I........	899,55	
	Côtés..	J........	900,67	Moy., 900,33
		K........	899,55	
		L........	900,44	
		M........	900,67	
	Centre.	N........	909,50	
Parties intér. excentriq.		O........	902,46	
		P........	905,15	
		Q........	903,81	
	Jet....	R........	900,67	
		S........	901,00	
		T........	901,56	
		U........	901,56	
		V, *le centre*	904,26	

Le titre moyen des parties extérieures, établi comme on l'a fait jusqu'ici, c'est-à-dire sans tenir compte du jet, diffère de 2^{m},96 *en moins* avec le titre de la goutte.

La plus grande différence de titre observée sur cette forme s'élève à 9^{m},95 (entre le centre et les points B, I et K situés extérieurement).

Résumé.

Si l'on établit la moyenne des titres obtenus dans les deux expériences, on trouve pour le titre de 900 millièmes, dans les conditions où nous nous sommes placé :

1°. Que le titre moyen des parties extérieures, comparé

au titre de la goutte, présente une différence, *en moins*, de $2^m,675$;

2°. Que le centre donne un titre plus élevé de $8^m,83$ que le titre moyen des parties extérieures.

Cet alliage éprouve donc, au moment où il se solidifie, une liquation très-marquée et contre laquelle on n'a pu trouver jusqu'à présent aucun moyen de s'opposer.

Un pareil état de choses est très-fâcheux, car il se fait sentir, non-seulement sur les lingots, mais encore dans la fabrication de nos monnaies, quoiqu'à la vérité dans des limites beaucoup plus restreintes. On a bien pu trouver empiriquement le moyen d'établir, avec un degré d'approximation satisfaisant, le titre individuel d'une pièce de monnaie à 900 millièmes, d'une de nos pièces de 5 francs, par exemple (1); mais cette pièce provient d'une lame qui en fournit ordinairement quarante, et il est prouvé que d'une extrémité à l'autre des lames, le titre varie notablement; d'où il suit que les pièces qui en sortent sont nécessairement aussi à des titres différents. L'expérience suivante que j'ai faite, je me hâte de le dire, alors que ce fait était déjà connu, suffira pour donner une idée de la difficulté. Elle a porté sur une lame destinée à la fabrication des pièces de 5 francs, que M. le directeur de la Monnaie de Paris avait bien voulu mettre à ma disposition. Les lames de cette espèce ont 50 centimètres de longueur avant le laminage; laminées à l'épaisseur convenable, elles atteignent la longueur de $1^m,70$, et fournissent 40 *flans* ou disques produisant autant de pièces monnayées; j'ai analysé individuellement, et de manière à obtenir pour chacun d'eux son titre moyen, les 40 flans fournis par la lame qui m'avait été remise. Voici les résultats de ces quarante analyses :

---

(1) On sait que ces pièces présentent de notables différences de titre d'un point à un autre.

		Millièmes.
Nos 1er,	tête de la lame. .	900,44
2,	»	900,22
3,	»	900,00
4,	»	899,10
5,	»	898,87
6,	»	899,87
7,	»	899,55
8,	»	899,55
9,	»	898,65
10,	»	898,87
11,	»	898,65
12,	»	898,87
13,	»	898,65
14,	»	898,65
15,	»	898,87
16,	»	898,67
17,	»	898,20
18,	»	898,65
19,	»	899,10
20,	»	898,65
21,	»	899,32
22,	»	898,65
23,	»	898,65
24,	»	898,43
25,	»	898,65
26,	»	898,65
27,	»	898,87
28,	»	899,10
29,	»	898,65
30,	»	898,43
31,	»	900,00
32,	»	899,77
33,	»	898,43
34,	»	898,43
35,	»	899,10
36,	»	898,87
37,	»	898,65
38,	»	898,65
39,	»	898,20
40,	*pied de la lame. .*	897,30

Le titre moyen de ces quarante analyses égale 898m,8965.

On voit que le flan n° 1er, correspondant à la tête de lame, et le flan n° 40, qui correspond à l'extrémité op

sée, représentent le maximum de différence de titre ; elle s'élève à $3^m,14$.

La conséquence possible d'un pareil fait serait, si, par effet du hasard, le jugement d'une fabrication de monnaie, que je supposerai au titre moyen de notre lame, soit $898^m,8965$, portait uniquement sur des pièces provenant de têtes de lames, que cette fabrication serait estimée à $900^m,44$, c'est-à-dire au-dessus du titre réel, de $1^m,5435$; et s'il portait, au contraire, sur des pièces extraites des extrémités opposées, il en résulterait que la fabrication serait jugée à $1^m,5965$ au-dessous du titre réel, soit 897,30.

Qu'opposer à un pareil état de choses, aussi nuisible aux intérêts des directeurs de monnaie qu'à ceux du public, indépendant de la précision des essais, comme de la méthode à l'aide de laquelle on arrive à obtenir le titre exact de chaque pièce individuellement ? Serait-ce l'*addition d'une troisième substance* convenablement appropriée, l'influence de la *force centrifuge* pendant la coulée de la matière, ou encore d'autres moyens que l'on pourrait imaginer ? Rien n'a été tenté, à ma connaissance du moins, dans cette direction, et je me propose de faire quelques recherches sur ce sujet ; mais en supposant qu'elles échouent, il resterait toujours un moyen de sortir de la difficulté : ce serait d'adopter pour titre monétaire des espèces d'argent, celui de $718^m,93$, disons 719, que nous savons maintenant doué de la plus parfaite homogénéité.

Examinons en passant quelques-unes des objections que soulèverait une semblable proposition.

Le système décimal, dira-t-on, est représenté dans notre système monétaire actuel, sous le triple rapport de la valeur nominale assignée à chaque pièce, de son poids et de son titre (1). Rien de mieux quant à l'énonciation de la

(1) Je fais abstraction du diamètre dont la connexion avec le mètre a disparu de fait depuis l'adoption de la virole brisée.

valeur, et il convient assurément de n'y rien changer; mais le poids et le titre sont véritablement fictifs, puisqu'ils comportent des tolérances; et il est permis de se demander s'il y aurait grand inconvénient à les modifier en vue d'un avantage considérable, et s'il ne suffirait pas que notre système monétaire se rattachât uniquement, sous le rapport nominal, avec le système métrique. Si ce système a pour base un point de départ invariable, parce qu'il est pris dans la nature, notre alliage est dans le même cas, puisqu'il est le résultat de l'action d'une force naturelle, l'affinité chimique; mais je ne m'étendrai pas davantage sur ce projet, qui, pour des raisons à mon sens plus spécieuses que solides, n'aurait, je pense, guère de chances d'être adopté, supposé que j'en fisse formellement l'objet d'une proposition.

Conclusions.

Je crois pouvoir conclure, principalement, de l'ensemble des résultats consignés dans ce travail :

1°. Que l'argent et le cuivre sont susceptibles de former ensemble une combinaison définie, ayant pour formule

$$Ag^3 Cu^4$$

(Cu étant égal à 395,70), ou bien

$$Ag^3 Cu^2$$

(Cu étant égal à 791,39), et pour caractère essentiel, comme les combinaisons les plus intimes, une parfaite homogénéité;

2°. Qu'en dehors de cette formule, tous les autres alliages d'argent et de cuivre peuvent être considérés comme des mélanges de la combinaison qu'elle représente, avec du cuivre ou de l'argent en excès : du cuivre, si le titre est inférieur à $718^m,93$; de l'argent, s'il lui est supérieur ;

3°. Que conséquemment la limite au delà de laquelle les parties centrales des lingots d'alliages d'argent et de cuivre présentent un titre, soit inférieur, soit supérieur à celui

des parties superficielles, paraît devoir être fixé à 718^{m},93;

4°. Que les lingots de cette nature, quel que soit leur titre, offrent toujours sensiblement la même composition sur tous les points de leur périphérie, lorsqu'ils ont été coulés dans un moule sphérique en fonte de fer; ce qui est loin d'avoir lieu, comme l'expérience le démontre tous les jours pour les lingots coulés à ciel ouvert dans les lingotières ordinaires, bien qu'également en fer;

5°. Que, quoique les parties intérieures de ces mêmes lingots présentent des titres, tantôt plus bas, tantôt plus élevés que leur superficie, peut-être ne serait-il pas impossible, en pratique, d'apprécier exactement le titre des lingots sphériques sur l'analyse d'un point de leur superficie, si, d'après une série d'expériences sur un certain nombre d'alliages, on avait établi une fois pour toutes la différence que le titre de cette partie offrirait pour chacun d'eux avec l'essai à la goutte.

La Table suivante, dressée d'après quelques-unes des expériences consignées dans ce travail, donnera une idée de ces corrections pour un certain nombre d'alliages :

TITRES d'après l'essai de la goutte.	TITRES trouvés à la superficie des sphères.	CORRECTIONS nécessaires pour obtenir les titres réels.
Millièmes.	Millièmes.	Millièmes.
631,925	633,31	− 1,385
672,900	673,75	− 0,850
693,700	693,84	− 0,140
694,100	694,33	− 0,230
774,175	772,95	+ 1,225
873,000	872,50	+ 0,500
901,340	898,95	+ 2,390
948,390	947,70	+ 0,690

Je dois toutefois faire observer qu'il serait possible que ces différences changeassent avec la masse; celles-ci se rapportent toutes à des sphères du poids de 600 à 700 grammes,

et je n'ai pas eu occasion d'examiner si elles demeureraient constantes avec des masses différentes.

Je ne terminerai pas cette première partie de ce Mémoire sans citer un fait que je crois très-important à connaître, et dont le présent travail m'a fourni plus d'un exemple : je veux parler d'une cause d'hétérogénéité des alliages d'argent et de cuivre, qui réside dans l'oxydation partielle du cuivre.

Il est bien constaté aujourd'hui que l'argent ainsi que le cuivre, lorsqu'on les fond en présence de l'oxygène, s'en pénètrent sans changer sensiblement d'état physique, et l'on sait aussi que ces deux métaux se comportent différemment l'un de l'autre à l'égard de ce gaz lorsqu'ils cessent d'être liquides; l'argent, en effet, abandonne alors ce qu'il en avait absorbé, et le cuivre au contraire en retient une quantité assez considérable. Il ne paraît pas que l'oxygène puisse contracter aucune combinaison définie avec l'argent fondu, et il y a lieu de présumer qu'il s'y trouve dans un état de simple dissolution à la manière du sucre dissous dans l'eau ; mais il n'en est pas de même à l'égard du cuivre, et l'on admet assez généralement qu'une partie de ce métal, convertie en protoxyde, imprègne toute la masse métallique inoxydée. La malléabilité du cuivre s'en trouve notablement diminuée, et sa cassure présente alors une teinte cramoisie, plus ou moins foncée, qui décèle la présence de l'oxygène.

Il était bien important de savoir comment les choses se passaient lorsque l'alliage formé par ces deux métaux se trouvait également soumis à une influence oxydante, car cette question se rattache à l'homogénéité de presque toutes les matières d'argent; aussi ai-je cru ne pouvoir mieux faire que de l'examiner à l'occasion du traitement d'environ 6 kilogrammes de *lavures*, provenant d'une fonte d'argent allié à 900 millièmes avec du cuivre. Elles furent d'abord fondues avec du nitre pour en séparer le fer qu'elles

recélaient en assez grande quantité, puis on prit une goutte de la matière en fusion après l'avoir bien brassée, et, contre l'ordinaire, dans cette manière de prélever les essais, les résultats varièrent de 6 à 7 millièmes du plus faible au plus fort. L'alliage en fusion ayant alors été coulé en lingot, des différences tout aussi marquées que sur la goutte furent observées entre les différentes parties du lingot placées symétriquement les unes des autres, et ayant fait rompre ce lingot, je m'aperçus que sa *mie* présentait un aspect tout particulier : sur un fond blanc mat, tel que le titre de la matière le comportait, on remarquait inégalement réparties de nombreuses taches rouges de protoxyde de cuivre, ce qui produisait un ensemble rappelant assez bien la coupe des savons marbrés ; une seconde fusion de cette matière, avec des brassages multipliés, ne parut pas avoir amélioré l'état des choses.

Voilà donc une nouvelle cause d'hétérogénéité des alliages d'argent et de cuivre, dont il importe de tenir compte.

J'ai fait quelques tentatives dans le but de désoxyder cette masse d'alliage qui, comme on l'a vu, ne pouvait être titrée exactement dans l'état où elle se trouvait, même par le prélèvement d'une goutte après plusieurs brassages pendant la fusion.

L'addition d'une certaine dose de fer, ainsi que l'a, je crois, indiqué le premier, pour le brenze, le colonel Dussaussoy, et qui désoxyde en quelque sorte si merveilleusement l'alliage de cuivre et d'étain, n'a point réussi sur l'alliage d'argent et de cuivre (1).

Le charbon eut plus de succès, mais l'opération devient très-longue, comme je l'ai faite, dans un creuset, en plaçant le charbon à la surface du bain, vu le peu d'étendue que cette substance désoxydante offre dans ce cas à la ma-

---

(1) Le bronze oxydé présente exactement le même phénomène que l'alliage d'argent et de cuivre ; les taches de la mie sont amarantes.

tière fondue. On obtiendrait sans doute une réussite plus rapide, en opérant toujours dans un creuset, si l'on suivait le procédé décrit, d'après Hellot, par Baringhen. Ce procédé, rapporté par cet auteur en 1764, était, dit-il, déjà en exécution depuis plus de quarante années dans les affinages de Lyon. Il consiste à opérer la fusion de l'alliage d'argent et de cuivre oxydé dans un creuset de terre rond, au fond duquel sont tenus immergés, par un tesson triangulaire que l'on y a fixé au moyen d'un peu d'argile, de menus morceaux de charbon de bois; on conçoit qu'à l'aide de cette ingénieuse disposition, le charbon peut agir d'une manière beaucoup plus efficace sur le métal oxydé qu'il ne le fait lorsqu'il flotte librement à la surface de la matière en fusion, et d'ailleurs le dégagement gazeux, qui part du fond du creuset, produit un brassage continuel qui est aussi très-favorable au renouvellement des surfaces; il en résulte, dit Baringhen, une sorte d'ébullition, et les ouvriers disent qu'ils font ainsi *travailler* l'argent; du reste, rien n'empêche qu'on ne place encore des charbons à la surface du bain pour éviter l'accès de l'air sur le métal fondu.

Il est probable que cette méthode serait également utile pour le cuivre, et elle mériterait d'être essayée pour vérifier le fait. Peut-être permettrait-elle d'obtenir le cuivre très-ductile dont on a besoin dans quelques arts. Les procédés aussi simples sont rares, et si cette conjecture se réalisait, je me féliciterais d'avoir saisi cette occasion de tirer de l'oubli le vieux procédé des affineurs lyonnais.

J'ai cru devoir rappeler dans ce Mémoire des faits déjà publiés, mais sur lesquels l'attention ne m'avait pas paru s'être arrêtée suffisamment, pour servir en quelque sorte d'introduction à un nouveau travail qui sera prochainement publié dans ce Recueil, et dans lequel les alliages d'or et de cuivre, d'or et d'argent et d'argent et de plomb seront étudiés sous le même point de vue.

DÉCOMPOSITION FACILE DE L'AMMONIAQUE.

Nouvelle source d'hydrogène pur pour la réduction des oxydes métalliques;

PAR M. BOUET-BONFILL

On croit que l'ammoniaque nécessite une température supérieure au rouge pour se décomposer, et l'on dit même que la décomposition n'est jamais complète ainsi. Pour que cette décomposition soit complète, il est nécessaire d'employer un courant soutenu d'étincelles électriques, la chaleur seule ne produisant jamais sa décomposition totale, quels que soient d'ailleurs la température et le temps employé pour l'obtenir.

Il résulte cependant de notre expérience, que l'ammoniaque se décompose facilement et complétement par le feu à une température moindre que celle du rouge naissant, si on le fait passer à travers un tube de porcelaine rempli de chaux vive. Pour nous assurer que cette chaux était complétement débarrassée de l'eau et de l'acide carbonique, nous l'avons chauffée au rouge vif pendant plus d'une demi-heure, afin de lui faire perdre la moindre trace de ces corps qu'elle aurait pu absorber à l'air; ensuite nous avons enlevé le dôme du fourneau à réverbère rectangulaire qui contenait le tube, et nous avons mis de côté les charbons rouges qui couvraient notre tube de porcelaine pour abaisser sa température. Quand ce tube a été ramené au rouge obscur complet, nous avons fait passer le gaz ammoniac sec, et nous avons obtenu à l'instant même un fort courant d'azote et d'hydrogène.

Si nous faisions passer le gaz par le tube de porcelaine rouge de feu, mais vide, la décomposition avait à peine le temps de se faire, quoique cependant on recueillît quelques bulles d'hydrogène et d'azote provenant d'une très-petite

partie de gaz décomposé; mais la plus forte partie de l'ammoniaque traversait sans éprouver aucune altération. Nous avons observé à peu près la même chose quand nous nous sommes contenté de mettre quelques fragments de porcelaine dans le tube, afin de multiplier les points de contact; ce qui était précisément la manière d'opérer qu'avait conseillée Schéele, et après lui Berthollet.

Pour que les points de contact fussent plus multipliés, nous avons commencé à charger le tube de porcelaine, 1° avec des petits morceaux de chaux, puis avec de la poussière grossière, et enfin avec de la poussière fine.

Cette décomposition, nous l'avons trouvée, sans la chercher, il y a déjà plus d'un an, en nous occupant de la quantité de gaz ammoniac que l'eau pouvait absorber. Nous voulions voir si l'on pouvait considérer la dissolution comme un *oxyde d'ammonium penta-hydraté,* comme le dit Berzelius.

L'eau était placée dans deux flacons entourés de glace. Un mélange de chaux et de sel ammoniac, recouvert d'un grand excès de chaux, remplissait une cornue en terre bien lutée, et, comme nous voulions éviter toute perte de sel ammoniac qui aurait pu être entraînée par le courant de gaz, nous commençâmes à chauffer la cornue par la partie supérieure; de la sorte, quand on mettait le feu sous le fond, déjà tout le sel qui occupait la partie supérieure avait été décomposé.

Mais, à notre grande surprise, nous remarquâmes un fort dégagement de gaz qui jusqu'alors ne s'était pas manifesté, et comme notre appareil fermait exactement, il était évident que ces gaz provenaient de la décomposition de l'ammoniaque.

Notre imagination résistait cependant à admettre une décomposition aussi considérable de gaz, nous rappelant ce que nous avions lu dans tous les ouvrages de chimie les plus renommés; mais, voulant aussi nous rendre compte de

ce qui se passait, en terminant l'opération et en examinant le résidu d'oxychlorure de calcium qui se trouvait dans la cornue, nous trouvâmes que la partie supérieure de celui-ci, sous le grand excès de chaux employé, présentait un aspect poreux; puis on apercevait la matière à moitié fondue, et dans le fond le résidu avait éprouvé une véritable fusion.

De là nous avons été conduit à penser que l'*action de contact* exercée par la grande épaisseur de matière poreuse que le gaz avait eu à traverser en se dégageant du fond de la cornue, avait pu et dû occasionner sa décomposition. En effet, l'eau, que nous voulions complétement saturer d'ammoniaque, ne se trouvait pas augmentée du poids que nous donnait le calcul; celle que nous avions placée dans le premier flacon entouré de glace, se trouvait bien correspondre à l'*oxyde d'ammonium* à *cinq équivalents d'eau;* mais l'eau du deuxième flacon ne présentait pas, il s'en faut, cette composition.

L'expérience directe vint confirmer la décomposition du gaz ammoniac dans les circonstances que nous venons d'exposer, elle établit, d'une manière positive, que le contact de la chaux décompose complétement le gaz ammoniac à une température très-inférieure à celle que l'on croyait nécessaire même pour sa décomposition partielle. On peut assurer que c'est un fait analogue à celui de la décomposition de l'eau oxygénée que favorise le bioxyde de manganèse. On sait, par beaucoup d'autres exemples, que la force catalitique favorise quelquefois la décomposition de certains corps, comme elle favorise certaines combinaisons.

De là il est logique d'admettre que les combinaisons gazeuses qui, jusqu'à présent, ne se décomposaient pas par le feu, ou bien se décomposaient par partie ou incomplétement à une haute température, se conduiront d'une manière analogue à l'ammoniaque toutes les fois qu'elles seront placées dans des circonstances semblables.

De cette facile décomposition de l'ammoniaque par le feu il résulte qu'on peut se procurer de l'hydrogène chimiquement pur, toutes les fois que la présence de l'azote n'est pas un obstacle. Et d'abord nous trouvons déjà une application de cet hydrogène pour réduire les oxydes métalliques par la méthode que M. Rivot a fait connaître, la présence de l'azote n'étant d'aucun inconvénient dans cette réduction.

L'hydrogène obtenu par les moyens ordinaires contient toujours des gaz étrangers provenant de la présence de l'arsenic, de l'antimoine et du soufre dans le zinc employé, sans compter même le carbure d'hydrogène liquide extrêmement volatil, qui se produit également, et dont la séparation n'est pas si facile que celle des combinaisons hydrogénées des trois premiers corps. De là il résulte que le métal réduit par la méthode de M. Rivot doit toujours contenir une quantité plus ou moins sensible d'un carbure, dont il sera nécessaire de calculer le carbone, pour le déduire du poids obtenu.

Eh bien, les appareils de purification de l'hydrogène, les inexactitudes et tous les calculs de correction disparaissent complétement en employant le mélange d'hydrogène et d'azote provenant de la décomposition du gaz ammoniac. On pourra donc s'en servir avec avantage toutes les fois qu'on aura à faire des réductions d'oxydes ou acides métalliques, ainsi que toutes les fois qu'on aura besoin d'hydrogène entièrement débarrassé des corps qui l'accompagnent quand on l'obtient par les méthodes ordinaires.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur le Suroxyde d'argent; par M. Mahla (1).

La substance que l'on désigne communément sous le nom de *peroxyde d'argent* a été découverte, en 1804, par Ritter, et est préparée encore aujourd'hui par le procédé indiqué par ce chimiste, c'est-à-dire par l'électrolyse du nitrate d'argent. Tandis que le pôle négatif se recouvre de cristaux d'argent métallique, le peroxyde s'attache au pôle positif sous la forme de beaux prismes possédant l'éclat métallique. On sait d'ailleurs que, récemment, M. Schœnbein a préparé cet oxyde par l'action de l'ozone sur l'argent métallique. Depuis l'analyse que M. Wallquist en a faite en 1843, on s'accorde généralement à regarder cet oxyde d'argent comme un bioxyde, et à lui attribuer la formule

$$AgO^2.$$

Cependant M. Fischer, ayant remarqué que ce corps, même après des lavages prolongés, dégage toujours des vapeurs rouges lorsqu'on le chauffe, en a fait une nouvelle analyse, et le regarde comme une combinaison de bioxyde d'argent, de nitrate d'argent et d'eau de la formule

$$4\,AgO^2 + AgO, AzO^5 + 2\,HO.$$

Ces incertitudes ont engagé l'auteur à entreprendre une nouvelle étude de ce corps. Pour le préparer, il s'est servi

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. VI, p. 289.

de 2 éléments de Grove et d'une dissolution neutre de nitrate d'argent. Cette dissolution était contenue dans une capsule au centre de laquelle était placée une capsule plus petite, de telle sorte que le niveau du liquide dépassât les bords de la capsule intérieure. C'est dans cette dernière que plongeait le pôle positif, tandis que le pôle négatif plongeait dans le liquide extérieur. Dès que ce courant passe, la décomposition commence, et si les vases de la pile renferment de l'acide nitrique concentré, elle est assez énergique pour qu'en peu d'heures on puisse préparer plusieurs grammes de peroxyde d'argent. De temps en temps il faut avoir soin de détacher, par quelques légères secousses, le peroxyde d'argent qui s'élève en grimpant le long des parois de la petite capsule, de peur qu'il ne se mélange aux végétations d'argent métallique qui se déposent autour du pôle négatif. Quand la décomposition du nitrate est assez avancée pour qu'une certaine quantité d'acide nitrique ait été mise en liberté, il commence à se dégager de l'oxygène au pôle positif, et la formation du peroxyde d'argent se ralentit : il est bon de mettre fin à l'expérience à ce moment-là. Le bioxyde d'argent que l'on obtient ainsi, se présente sous la forme d'octaèdres brillants, appartenant, selon toute apparence, au système régulier. Ces cristaux ont une grande tendance à se grouper symétriquement les uns au-dessus des autres dans le sens d'un axe principal, et à former ainsi des prismes allongés qui paraissent, au premier abord, appartenir à un système tout à fait différent. Ils sont gris-noirâtres, possèdent l'éclat métallique et sont très-cassants. Leur densité est de 5,474. Lorsqu'on les chauffe à 110 degrés, ils éprouvent une sorte de décrépitation et dégagent du gaz oxygène pur. Il reste un mélange d'oxyde d'argent AgO et de nitrate d'argent. A une température plus élevée, ils dégagent des vapeurs rutilantes et finissent par laisser de l'argent pur.

L'acide azotique concentré et incolore le dissout en for-

maut une liqueur rouge de vin, qui dégage de l'oxygène lorsqu'on le chauffe. L'acide azotique renfermant de l'acide azoteux, le transforme en azotate d'argent sans dégagement de gaz. L'acide oxalique en solution est rapidement transformé en acide carbonique lorsqu'on le fait chauffer avec le peroxyde d'argent. L'acide chlorhydrique forme avec lui du chlorure d'argent avec dégagement de chlore. L'ammoniaque le dissout en dégageant du gaz azote. Cette dernière réaction est tellement violente, que les cristaux d'oxyde d'argent s'agitent au sein de la liqueur.

L'hydrogène le réduit, à une douce chaleur, avec une sorte d'explosion; dans l'eau oxygénée, il se transforme rapidement en argent métallique, en occasionnant une vive effervescence d'oxygène.

D'après les analyses que l'auteur en a faites, ce composé renferme, en 100 parties:

	Expérience.	Théorie.
Argent.........	81,176	81,097
Oxygène.......	16,030	16,023
Azote.........	1,765	1,753
Eau...........	1,106	1,127
	100,000	100,000

Ces nombres conduisent à regarder la substance analysée comme une combinaison de peroxyde d'argent, de nitrate d'argent et d'eau, dans les rapports exprimés par la formule suivante :

$$5\,AgO^2 + AgO,\,AzO^5 + HO.$$

Sur quelques produits de décomposition du Bioxysulfocarbonate d'éthyle et sur la décomposition spontanée des Substances organiques; par M. H. Debus (1).

M. H. Debus continue l'étude des produits de décomposition de l'éther sulfoxycarbonique. Nous allons donner une

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, 2e série, tome VI, page 253.

analyse succincte des résultats qu'il vient d'obtenir, après avoir rappelé sommairement les faits qu'il a publiés antérieurement sur ce sujet.

On sait qu'en faisant réagir l'iode sur le xanthate de potasse, M. Desains (1) a obtenu une combinaison éthérée qu'il a nommée *éther sulfoxycarbonique*, et dont l'équation suivante explique la formation :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix}KO\\ C^4H^5O\end{matrix}\right\} 2\,CS^2}_{\text{Xanthate de potasse.}} + I = IK + \underbrace{C^4H^5O, C^2\left\{\begin{matrix}S^4\\ O\end{matrix}\right.}_{\text{Éther sulfoxycarbonique.}}.$$

C'est cet éther sulfoxycarbonique, que M. Debus nomme *bioxysulfocarbonate d'éthyle*, qui est devenu le point de départ des recherches patientes de ce chimiste.

En traitant ce composé par l'ammoniaque (2), M. Debus a obtenu une substance intéressante, qu'il désigne sous le nom de *xanthogénamide*, et qui se forme en même temps que du xanthate d'ammoniaque, en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2\,C^4H^5O, C^2\left\{\begin{matrix}S^4\\ O\end{matrix}\right\}}_{\text{Éther sulfoxycarbonique.}} + 2\,Az\,H^3 = \underbrace{\left\{\begin{matrix}Az\,H^4\,O\\ C^4H^5O\end{matrix}\right\} 2\,CS^2}_{\text{Xanthate d'ammoniaq.}} + \underbrace{C^6H^7Az\left\{\begin{matrix}S^2\\ O^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Xanthogénamide.}} + S^2$$

La xanthogénamide cristallise en prismes rhomboïdaux à quatre pans et à arêtes tronquées. Ces cristaux, qui prennent souvent des dimensions considérables, fondent à environ 36 degrés. L'eau les dissout assez difficilement ; l'alcool et l'éther, presque en toutes proportions. Ces dissolutions sont neutres, et sont précipitées par le chlorure de platine et par le chlorure de mercure. L'oxyde de plomb, l'oxyde de mercure, l'oxyde et le carbonate d'argent décomposent la xanthogénamide en formant des sulfures métalliques.

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XX, page 496.

(2) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, tome LXXII, page 1.

L'eau de baryte décompose cette substance en sulfocyanure de barium et en alcool, comme le fait voir l'équation suivante :

$$\underbrace{C^8H^7Az\left\{\begin{matrix}S^2\\O^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Xanthogénamide.}} + BaO = \underbrace{C^2AzS^2Ba}_{\text{Sulfocyanure de barium.}} + \underbrace{C^4H^6O^2}_{\text{Alcool.}} + HO.$$

Par la distillation sèche, la xanthogénamide se dédouble en acide cyanurique et en mercaptan. Elle renferme, en effet, les éléments de l'acide cyanique hydraté et du mercaptan :

$$\underbrace{C^8H^7Az\left\{\begin{matrix}S^2\\O^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Xanthogénamide.}} = \underbrace{C^4H^6S^2}_{\text{Mercaptan.}} + \underbrace{C^2AzHO^2}_{\text{Ac. cyanique.}}$$

Dans un second Mémoire (1), M. Debus a étudié d'autres produits de décomposition de l'éther sulfoxycarbonique, et particulièrement les produits dans lesquels il se dédouble sous l'influence de la chaleur.

Lorsqu'on chauffe cette substance à 170 degrés, elle se décompose rapidement, et les principaux produits de cette décomposition sont l'éther xanthique de M. Zeise, et un composé éthéré qu'on peut envisager comme le carbonate de sulfure d'éthyle. Cette réaction est exprimée par les formules suivantes :

$$\underbrace{C^4H^5O,\ C^2\left\{\begin{matrix}S^4\\O\end{matrix}\right\}}_{\text{Éther sulfoxycarb.}} = \underbrace{C^4H^5O,\ CS^2}_{\text{Éther sulfocarboniq. (Éther xanthique.)}} + CO + S^2$$

$$\underbrace{C^4H^5O,\ C^2\left\{\begin{matrix}S^4\\O\end{matrix}\right\}}_{\text{Éther sulfoxycarboniq.}} = \underbrace{C^4H^5S,\ CO^2}_{\text{Carbonate de sulfure d'éthyle.}} + CS^2 + S$$

---

(1) *Annalen der Chemié und Pharmacie*, tome LXXV, page 121.

Éther sulfocarbonique. — L'éther sulfocarbonique C^4H^5O, CS^2, ou l'éther xanthique de M. Zeise, est un liquide incolore, fortement réfrigérant, bouillant à 200 degrés, d'une densité de 1,07. Son odeur est à la fois alliacée et sulfureuse. L'ammoniaque le dédouble en xanthogénamide, en sulfure d'éthyle, et en hydrogène sulfuré qui se combine avec un excès d'ammoniaque (1) :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5O, CS^2 \\ C^4H^5O, CS^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Éther sulfocarb.}} + AzH^3 = \underbrace{C^4H^5S}_{\text{Sulfure d'éthyle.}} + HS + \underbrace{C^6H^7Az\left\{\begin{matrix} S^2 \\ O^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Xanthogénamide.}}$$

La potasse alcoolique dédouble l'éther sulfocarbonique en un composé qu'on peut envisager comme du xanthate de potasse, dans lequel 2 équivalents de soufre ont été remplacés par 2 équivalents d'oxygène, et que l'auteur désigne sous le nom de *carbonate de sulfure d'éthyle et de potassium* (kohlensaures Aethyl-Kalium Sulfuret). Voici de quelle manière on peut interpréter la réaction qui donne naissance à ce composé :

$$\underbrace{\left.\begin{matrix} C^4H^5O, CS^2 \\ C^4H^5O, CS^2 \end{matrix}\right\}}_{\text{Éther sulfocarboniq.}} + KO, HO = \underbrace{\left\{\begin{matrix} C^4H^5S \\ KS \end{matrix}\right\} 2CO^2}_{\text{Carbonate de sulfure d'éthyle et de potassium.}} + \underbrace{C^4H^5S, HS.}_{\text{Mercaptan.}}$$

Le carbonate de sulfure d'éthyle et de potassium est un sel cristallisé en prismes brillants et incolores, isomorphes avec le xanthate de potasse (2). Ces cristaux, inaltérables à

---

(1) Cette réaction fait bien ressortir l'analogie de la xanthogénamide avec l'uréthane. On sait, d'après les recherches de M. Cahours, que cette dernière substance se forme par l'action de l'ammoniaque sur l'éther carbonique :

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ C^4H^5O \end{matrix}\right\} 2CO^2 + AzH^3 = C^4H^5O, HO + C^6H^7AzO^4.$$

(2) Si le xanthate de potasse renferme $\left\{\begin{matrix} C^4H^5O \\ KO \end{matrix}\right\} C^2S^4$, on pourrait envisager le composé que M. Debus désigne sous le nom de *carbonate de sulfure*

l'air, sont très-solubles dans l'eau, et cette dissolution se décompose spontanément au bout de quelques jours, et rapidement lorsqu'on la chauffe en carbonate de potasse, sulfure de potassium, mercaptan et alcool.

L'éther dissout très-difficilement ce sel; l'alcool en prend beaucoup à la température de 15 à 20 degrés. Si l'on soumet à l'ébullition cette dissolution alcoolique, le sel se dédouble en carbonate de potasse, alcool et hydrogène sulfuré.

Les acides étendus le décomposent en formant un sel de potasse et en mettant en liberté de l'alcool, de l'acide carbonique et de l'hydrogène sulfuré.

On peut remplacer dans le sel précédent le potassium par d'autres métaux, par la voie des doubles décompositions. C'est ainsi que l'acétate de plomb et le nitrate d'argent forment, avec la solution de carbonate de sulfure d'éthyle et de potassium, des précipités qui renferment, le premier,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5S \\ H\ S \end{matrix}\right\} C^2O^4,$$

et le second,

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5S \\ Ag\ S \end{matrix}\right\} C^2O^4.$$

---

d'éthyle et de potassium, comme renfermant $\left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ KO \end{matrix}\right\} C^2 \left\{\begin{matrix} O^2 \\ S^2 \end{matrix}\right\}$. La facilité avec laquelle ce sel se dédouble en *alcool* semble indiquer que l'éthyle n'y est pas combiné avec du soufre, mais avec de l'oxygène, comme l'indique la formule précédente. S'il renfermait du sulfure d'éthyle, ce composé très-stable ne se prêterait que difficilement à des doubles décompositions avec l'eau, de manière à former de l'hydrogène sulfuré et de l'alcool ordinaire. D'ailleurs, depuis la publication de ce second Mémoire l'auteur paraît avoir modifié ses vues à cet égard, et à la fin de son troisième Mémoire il indique lui-même la formule

$$\left.\begin{matrix} C^4H^5O \\ KO \end{matrix}\right\} C^2 \left\{\begin{matrix} O^2 \\ S^2 \end{matrix}\right.$$

comme représentant la constitution du sel en question. (A. W.)

Les solutions aqueuses de ces sels sont décomposées par les sulfures alcalins; il se précipite immédiatement du sulfure de plomb et du sulfure d'argent, preuve évidente que la constitution de ces sels n'est pas celle que l'auteur indique. Quoi qu'il en soit, lorsqu'on fait réagir l'iode sur une dissolution alcoolique de carbonate de sulfure d'éthyle et de potassium, il se forme de l'iodure de potassium et une combinaison éthérée analogue à l'éther sulfoxycarbonique, et dont la composition se représente par la formule

$$C^4H^5O, C^2\left\{\begin{matrix}S^2\\O^3\end{matrix}\right\} (*).$$

C'est, comme on voit, l'éther sulfoxycarbonique de M. Desains, $C^4H^5O, C^2\left\{\begin{matrix}S^4\\O\end{matrix}\right\}$, dans lequel 2 équivalents de soufre ont été remplacés par 2 équivalents d'oxygène. Cette substance se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\left.\begin{matrix}C^4H^5O\\KO\end{matrix}\right\}, C^2\left\{\begin{matrix}S^2\\O^2\end{matrix}\right\} + I = IK + C^4H^5O, C^2\left\{\begin{matrix}S^2\\O^3\end{matrix}\right\}.$$

C'est une huile incolore, fortement réfringente, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et dans l'éther, plus stable dans sa composition que la combinaison $C^4H^5O, C^2\left\{\begin{matrix}S^4\\O\end{matrix}\right\}$

(*) M. Debus énonce une autre hypothèse sur la constitution de ce corps ; on peut l'envisager, d'après lui, comme du bicarbonate de bisulfure d'éthyle,

$$C^4H^5S^2, 2CO^2.$$

L'auteur semble, avec raison, donner la préférence à l'hypothèse exprimée par la formule que nous avons indiquée dans le texte ; car, dans son troisième Mémoire il adopte cette formule exclusivement. Cela ne l'empêche pas d'appeler cette combinaison *bicarbonate de bisulfure d'éthyle*. Cette confusion dans la nomenclature de ces corps sulfurés, jointe à un manque de fermeté dans les vues énoncées sur leur constitution, se retrouve en plusieurs endroits de son Mémoire et nuit beaucoup à la clarté de son exposition.

de M. Desains, avec laquelle elle a d'ailleurs une grande analogie de propriétés.

Dans un troisième Mémoire (*Ann. der Chem. und Pharm.*, nouvelle série, tome VI, page 253), l'auteur a consigné les résultats qu'il a obtenus en étudiant l'action de l'ammoniaque sur la combinaison $C^4H^5O, C^2\left\{\begin{matrix}O^3\\S^2\end{matrix}\right\}$.

Il a fait passer du gaz ammoniac dans une solution de cette combinaison dans l'éther. L'odeur de l'ammoniaque a disparu, et il s'est déposé des cristaux de soufre. La solution filtrée a été distillée au bain-marie. A mesure que l'éther s'est évaporé, il s'est séparé de la liqueur un corps jaune oléagineux et de petits cristaux blancs. L'éther dissout l'huile très-facilement, tandis qu'il dissout les cristaux difficilement. On a donc pu les séparer à l'aide de ce véhicule. Ces cristaux, purifiés par plusieurs cristallisations dans l'alcool, sont des prismes incolores, que l'auteur a reconnus pour de l'éther allophanique,

$$C^4H^5O, C^4H^3Az^2O^5.$$

Quant au corps oléagineux soluble dans l'éther, c'était probablement un degré de sulfuration de l'éthyle.

D'après cela, la réaction de l'ammoniaque sur la combinaison $C^4H^5O, C^2\left\{\begin{matrix}O^3\\S^2\end{matrix}\right\}$ peut s'exprimer par la formule suivante :

$$2\,C^4H^5O, C^2\left\{\begin{matrix}O^3\\S^2\end{matrix}\right\} + 2\,AzH^3 = \underbrace{C^8H^8Az^2O^6}_{\substack{\text{Éther}\\\text{allophanique.}}} + \underbrace{C^4H^5S}_{\substack{\text{Sulfure}\\\text{d'éthyle.}}} + S^2 + HS + 2\,HO$$

Dans la dernière partie de son Mémoire, l'auteur revient sur la xanthogénamide ou uréthane sulfurée, pour décrire différentes combinaisons de ce corps avec le chlorure cuivreux, l'iodure cuivreux et le sulfocyanure cuivreux.

Lorsqu'on ajoute du chlorure cuivrique à une solution

alcoolique de xanthogénamide, la couleur verte de la combinaison cuivrique disparaît immédiatement; la liqueur prend une teinte rouge de sang et se décolore ensuite en déposant du soufre et en devenant fortement acide. Filtrée et abandonnée à l'évaporation spontanée, elle a laissé déposer d'abord des cristaux rhomboédriques brillants, d'une combinaison de xanthogénamide et de chlorure cuivreux. A ces cristaux succédèrent de longs prismes incolores d'une combinaison dont on peut exprimer la constitution par la formule

$$C^6H^5Az\left\{\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}\right\} = C^4H^5O, C^2Az\left\{\begin{matrix}O\\S\end{matrix}\right\},$$

et que l'auteur nomme *éther oxysulfocyanique.*

La formule suivante rend compte de la formation de ces différentes combinaisons :

$$\underbrace{3\,C^6H^7Az\left\{\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}\right\}}_{\text{Xanthogénamide.}} + 4\,CuCl = 2\underbrace{\left(C^6H^7Az\left\{\begin{matrix}O^2\\S^2\end{matrix}\right\}, Cu^2Cl\right)}_{\text{Combinaison de xanthog. et de chlorure cuivreux.}}$$

$$+ 2\,HCl + \underbrace{C^6H^5Az\left\{\begin{matrix}O^2\\S\end{matrix}\right\}}_{\text{Éther oxysulfocyanique.}} + S.$$

Cette combinaison de xanthogénamide et de chlorure cuivreux forme de petits cristaux rhomboédriques blancs et brillants. Elle est presque insoluble dans l'eau et dans l'alcool froid. L'alcool chaud la dissout facilement, en prenant une couleur brune. Lorsqu'on fait bouillir cette dissolution, elle se décompose en partie en déposant du sulfure de cuivre. L'eau chargée d'acide chlorhydrique dissout une grande quantité de cette combinaison double, qui se précipite de nouveau lorsqu'on étend la solution avec de l'eau ou lorsqu'on la neutralise avec une base. Chauffée sur une lame de platine, elle fond en un liquide jaune, qui se décompose, à une température plus élevée, en mercaptan,

sulfure de cuivre, etc. L'acide nitrique la dissout avec dégagement de vapeurs rouges. L'ammoniaque la colore en bleu et en dissout une petite partie. La solution alcoolique précipite en blanc par l'iodure de potassium et le sulfocyanure de potassium.

Cette combinaison renferme équivalents égaux de xanthogénamide et de protochlorure de cuivre :

$$C^6H^7AzO^2S^2, Cu^2Cl = XdCu^2Cl.$$

Lorsqu'on ajoute à sa dissolution alcoolique 1, 2 ou 3 équivalents de xanthogénamide, on obtient, d'après l'auteur, des combinaisons définies, renfermant :

$$Xd^2, Cu^2Cl,$$
$$Xd^3, Cu^2Cl,$$
$$Xd^4, Cu^2Cl,$$

que l'auteur a étudiées et analysées. Ces combinaisons peuvent être obtenues en grands cristaux définis, qui se reforment de nouveau lorsqu'on les fait dissoudre dans l'alcool. Quelques semaines après leur préparation, ils deviennent opaques et porcelainés, et bientôt après ils noircissent, par suite de la formation d'une certaine quantité de sulfure de cuivre. Cette décomposition s'accomplit spontanément, quand l'on conserve les cristaux à l'air ou dans des vases fermés hermétiquement, et elle se fait d'autant plus lentement, que la combinaison renferme plus de xanthogénamide.

Lorsqu'on mélange une solution alcoolique de Xd^3Cu^2Cl avec une solution chaude d'iodure de potassium, il se forme un précipité insignifiant, et la liqueur, filtrée, laisse déposer, au bout de quelques heures, des aiguilles groupées en étoiles qui renferment Xd^2, Cu^2I. Les eaux mères, abandonnées à l'évaporation spontanée, ont laissé déposer successivement de grands cristaux lamelleux renfermant Xd^3Cu^2I, puis de la xanthogénamide et du chlorure de

potassium. Ces combinaisons d'iodure de cuivre et de xanthogénamide se forment en vertu des réactions suivantes :

$$Xd^3 Cu^2 Cl + KI = Xd^3 Cu^2 I + K Cl,$$
$$Xd^3 Cu^2 I = Xd^2 Cu^2 I + Xd.$$

Enfin, l'auteur pense avoir obtenu une combinaison de sulfocyanure cuivreux et de xanthogénamide, en mélangeant une solution alcoolique de $Xd^2\ Cu^2 Cl$ avec du sulfocyanure de potassium. Il se forme un précipité cristallin qui renferme, d'après ses analyses,

$$Xd\ 10\, Cu^2 C^2 Az S^2.$$

L'eau mère renferme du sulfocyanure cuivreux et la plus grande partie de la xanthogénamide.

Nous avons indiqué plus haut qu'un des produits de la réaction du chlorure de cuivre sur la xanthogénamide était l'éther oxysulfocyanique $C^6 H^5 Az O^2 S$.

L'auteur a obtenu cette combinaison dans une autre circonstance.

On sait que l'acide nitreux décompose un grand nombre de combinaisons azotées, fort stables d'ailleurs, de manière à éliminer l'azote et à former un acide non azoté. C'est ainsi que, d'après M. Piria, l'asparagine est transformée en acide malique; que l'alanine de M. Strecker se transforme en acide lactique.

L'analogie de composition qui existe entre la xanthogénamide $C^6 H^7 Az \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ S^2 \end{matrix} \right\}$ et l'uréthane, ou ses isomères l'alanine et la lactamide $C^6 H^7 Az \left\{ \begin{matrix} O^2 \\ O^2 \end{matrix} \right\}$, a engagé l'auteur à étudier l'action de l'acide nitreux sur la première de ces substances. Lorsqu'on fait passer du gaz nitreux dans l'eau tenant en suspension de la xanthogénamide, cette substance commence par fondre en un liquide huileux, incolore d'abord, mais qui jaunit ensuite et qui finit par s'imprégner

d'une foule de petits cristaux. En même temps il se dégage du gaz protoxyde d'azote, et la liqueur se colore en bleu par l'acide nitreux. L'expérience étant terminée, on a lavé avec de l'eau l'huile imprégnée de cristaux et l'on a dissous ces derniers dans l'alcool. Par l'évaporation de la solution alcoolique, on a obtenu des cristaux qui présentaient l'apparence de l'urée et qui n'étaient autre chose que l'éther oxysulfocyanique. Quant à l'huile insoluble dans l'alcool, l'expérience a démontré que c'était du soufre pur, qui ne s'est solidifié qu'au bout de plusieurs mois. La réaction de l'acide nitreux sur la xanthogénamide est exprimée par la formule suivante :

$$\underbrace{C^6H^7AzS^2O^2}_{\text{Xanthogénamide.}} + AzO^3 = \underbrace{C^6H^5AzO^2S}_{\text{Éther oxysulfocyanique.}} + 2HO + S + AzO.$$

L'éther oxysulfocyanique cristallise, de sa dissolution alcoolique concentrée, en prismes minces et incolores; des liqueurs plus étendues le laissent déposer sous la forme de petits cristaux dendritiques. Lorsqu'on fait bouillir sa dissolution aqueuse ou alcoolique, une grande partie se volatilise sans décomposition avec les vapeurs d'eau, et si l'ébullition se fait dans une cornue, la partie volatilisée s'attache, sous la forme de longues aiguilles, dans le col de la cornue.

L'éther oxysulfocyanique fond au-dessous de 100 degrés; il se prend par le refroidissement, comme le salpêtre, en une masse cristalline rayonnée. A une haute température, il se volatilise en partie, tandis qu'une autre partie est décomposée en formant différents produits, parmi lesquels on reconnaît, à leur odeur caractéristique, les sulfures d'éthyle.

Ses solutions sont neutres et ne sont pas précipitées par le nitrate d'argent, le chlorure de mercure et le chlorure de platine.

L'acide nitrique, d'une densité de 1,4, décompose l'éther

temps l'affinité du soufre pour ce métal finit par l'emporter; il se forme du sulfure de cuivre, et la combinaison est détruite.

Dans les combinaisons organiques, les mutations des éléments se font bien plus lentement et plus difficilement que dans les composés nouveaux. Voilà pourquoi le chlore par exemple, malgré sa puissante affinité pour l'hydrogène, attaque les hydrogènes carbonés, bien plus lentement qu'il ne décompose l'acide iodhydrique, ou l'ammoniaque, ou les hydrogènes sulfurés ou phosphorés. Voilà aussi la raison pour laquelle le chlore peut se maintenir dans les combinaisons dérivées par substitution à côté de l'hydrogène, sans que la combinaison chlorée et hydrogénée à la fois ne soit détruite par la formation de l'acide chlorhydrique. Seulement il arrive quelquefois que ces combinaisons deviennent acides; car, avec le temps, l'affinité du chlore pour l'hydrogène, agissant continuellement, détermine la formation d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique, et, par suite, une décomposition partielle et spontanée de la combinaison chlorée.

Sur la Cristallisation d'un des matériaux contenus dans les globules du Sang; par MM. Funke et Lehmann.

M. Funke a constaté le premier que le sang de la veine splénique du cheval, lorsqu'on le laisse évaporer sur le porte-objet du microscope, se transforme peu à peu dans une masse de cristaux prismatiques. Depuis, étendant ses premières recherches, il a fait des remarques analogues sur le sang de jeunes chats et sur le sang de porc. Voici comment il opère : après avoir laissé le sang de chat pendant deux jours dans un flacon bouché, il ajoute une petite quantité d'eau pour distendre et rompre les globules, car c'est le contenu des globules qu'on suppose doué de la propriété de cristalliser. Le sang ainsi traité et évaporé sur le porte-

objet du microscope, forme de beaux cristaux parfaitement distincts, très-volumineux au centre de la goutte où l'évaporation se fait lentement, plus déliés et plus nombreux sur les bords où elle se fait plus rapidement.

D'autres observateurs ont fait des remarques analogues avec le sang des poissons d'eau douce, des chiens, des rats, des souris, des écureuils. Celui des écureuils surtout forme, d'après M. Funke, de belles tables hexagonales. Mais tous ces phénomènes de cristallisation ne se passent que sur le porte-objet du microscope au sein d'une petite gouttelette de sang qui s'évapore. M. Lehmann a essayé de les produire en grand. Partant de l'idée que c'est le contenu des globules qui fournit les matériaux de la cristallisation, il commence par détruire les globules en ajoutant au sang de l'eau, ou mieux encore de l'eau et de l'éther. Du sang ainsi traité a été introduit dans un vase cylindrique, fermé d'un côté par une vessie de cochon perméable aux vapeurs aqueuses, de l'autre par une membrane mince de caoutchouc perméable à l'alcool. Par cette dernière membrane on a laissé infiltrer par endosmose de l'alcool jusqu'à ce que le sang ait commencé à se troubler. Puis l'appareil a été abandonné à lui-même dans un espace chauffé à 15 ou 20 degrés, de manière que l'eau s'évaporât lentement par la vessie, et l'alcool par la membrane de caoutchouc.

Il se forme alors les plus beaux cristaux, qui ont quelquefois 1 millimètre de diamètre, lorsqu'on opère sur du sang de cochon d'Inde. Ces cristaux sont tétraédriques. Ils se dissolvent très-difficilement dans l'eau froide. M. Lehmann a pu les purifier par une nouvelle cristallisation en les faisant dissoudre dans l'eau chauffée à 40 ou 50 degrés.

D'après quelques analyses que M. Lehmann a faites avec ces cristaux, il pense qu'ils sont formés par une substance albuminoïde, combinée à une matière minérale. Ils renferment une grande quantité d'eau de cristallisation qu'ils

perdent à l'air. Leur solution se coagule à 62 ou 69 degrés. Elle n'est pas troublée par l'acide acétique, mais elle est précipitée par l'alcool, par les acides minéraux, et en général par les réactifs qui précipitent l'albumine.

Les observations précédentes ont cela d'intéressant qu'elles offrent le premier exemple d'une matière albuminoïde, engagée dans une combinaison cristallisable, et par conséquent définie, avec une substance minérale.

Sur un alliage de Potassium et de Sodium; par M. R. Wagner (1).

On sait, depuis longtemps, qu'un mélange d'équivalents égaux de carbonate de potasse et de carbonate de soude fond plus facilement que chacun des deux carbonates isolés. La cause de ce fait est inconnue. Cependant, comme on sait que le point de fusion de certains alliages est situé au-dessous de la moyenne des points de fusion de chacun des éléments, M. Wagner a pensé que l'on pouvait attribuer la fusibilité du sel double en question à un alliage de potassium et de sodium très-fusible, qui y existerait, et il propose de l'envisager comme le carbonate d'un alliage oxydé de potassium et de sodium.

Cet alliage existe, et voici comment on peut le préparer. On ajoute à 4 parties de potassium (fusible à 58 degrés), environ 2,5 parties de sodium (fusible à 90 degrés), et l'on chauffe les deux corps dans l'huile de naphte. A la température de l'ébullition du naphte, la combinaison se fait, et l'on obtient un alliage de la consistance et de l'aspect du mercure. Son point de solidification est situé environ à 8 degrés; il est, par conséquent, liquide à la température ordinaire. A 8 degrés il s'épaissit, et à une température inférieure il se solidifie complétement.

---

(1) *Journal für prakt. Chemie*, tome LV, page 489.

M. Wagner regarde comme probable que le point d'ébullition d'un alliage de potassium et de sodium est situé plus bas que le point de fusion de chacun des deux métaux isolés, et il propose, en conséquence, d'essayer de préparer directement cet alliage en se servant du sel de Seignette KO, NaO, $C^8H^4O^{10}$, calciné en vase clos (1).

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Recherches expérimentales sur l'Électricité, 22e série; pas M. Faraday (2).

Dans ses premières recherches sur le diamagnétisme, M. Faraday avait observé que le bismuth présentait quelquefois des irrégularités d'action assez singulières. Par exemple, des cylindres de bismuth parfaitement purs, qui étaient tous également repoussés par les pôles d'un électro-aimant, se comportaient de la manière la plus diverse lorsqu'on les suspendait entre les deux pôles. Les uns se dirigeaient de façon que leur plus grande dimension fût perpendiculaire à la ligne des pôles; d'autres se plaçaient parallèlement à la ligne des pôles comme les

---

(1) M. Thenard a observé depuis longtemps que le potassium favorise la volatilisation du sodium. Aussi a-t-il proposé de fondre l'hydrate de soude avec une petite quantité d'hydrate de potasse avant de le réduire par le fer. Il a obtenu ainsi un alliage plus volatil, dont il a extrait le potassium en l'exposant à l'air dans un vase ouvert, sous une couche de naphte.

(A. W.)

(2) *Transactions philosophiques* pour 1849.

corps magnétiques; d'autres enfin prenaient une position intermédiaire. L'étude approfondie et la généralisation de ces phénomènes sont l'objet de la 22e série des recherches expérimentales de M. Faraday.

I. — *Polarité cristalline du bismuth.*

Si l'on examine une masse de bismuth cristallisé par fusion, on y reconnaît aisément des groupes très-nombreux de petits cubes réunis suivant une loi régulière, de façon que, dans chaque groupe, l'une des diagonales des cubes conserve une direction constante. Si l'on prend un de ces groupes, et qu'on le suspende entre les pôles d'un électro-aimant, la diagonale dont il s'agit se dispose parallèlement à la ligne des pôles, ou, pour employer le langage de M. Faraday, prend la position axiale, quelles que soient d'ailleurs les dimensions et la forme générale du groupe de cristaux. Ainsi la plus grande dimension d'un fragment de bismuth régulièrement cristallisé, prend indifféremment la position axiale ou équatoriale (perpendiculaire à la ligne des pôles). Si, au contraire, le bismuth est amorphe, ou composé d'un grand nombre de petits cristaux groupés irrégulièrement, la plus grande dimension se place toujours perpendiculairement à la ligne des pôles, ainsi qu'il doit résulter de l'action répulsive de l'électro-aimant.

Le magnétisme paraît donc exercer sur le bismuth cristallisé une action particulière, distincte de la répulsion diamagnétique, et que M. Faraday propose d'appeler *action magnécristallique*. M. Faraday a même regardé ces phénomènes comme entièrement distincts de ceux qu'avait découverts M. Plücker, car les observations de M. Plücker n'avaient encore indiqué que des répulsions apparentes des axes de cristallisation, et jamais des attractions (1).

---

(1) On sait que depuis cette époque M. Plücker a observé plusieurs phénomènes d'attraction apparente.

En examinant de plus près la forme des cristaux de bismuth, M. Faraday reconnut que, contrairement à l'opinion commune, ces cristaux n'étaient pas des cubes, mais des rhomboèdres dont les angles étaient très-voisins de 90 degrés (M. Gustave Rose a entièrement confirmé cette observation). Les quatre clivages perpendiculaires aux quatre diagonales ne lui ont pas paru identiques comme ceux d'un cristal qui appartient réellement au système régulier. L'un de ces clivages est toujours beaucoup plus parfait que les autres, et c'est précisément le clivage perpendiculaire à la ligne qui tend à se diriger parallèlement à la ligne des pôles. On peut donc énoncer les phénomènes d'une autre manière, et dire que le clivage principal tend toujours à se placer perpendiculairement à la ligne des pôles. Si le cristal est suspendu de telle façon que la perpendiculaire à ce plan de clivage soit dans le prolongement de l'axe de suspension, il n'y a plus de force directrice sensible.

Les expériences réussissent, quelle que soit la forme des extrémités polaires de l'électro-aimant, mais les résultats sont plus sensibles lorsque l'aimant est terminé par deux larges surfaces, carrées ou circulaires, particulièrement si les bords sont arrondis. Dans ces circonstances, la résultante des forces magnétiques varie très-peu de grandeur et de direction dans l'espace compris entre les pôles, ou, comme dit M. Faraday, les lignes de force sont partout parallèles et d'égale intensité. Il en résulte que les phénomènes de répulsion ou d'attraction sont peu évidents, mais les phénomènes de direction sont très-marqués. Des aimants peuvent même alors être substitués aux électro-aimants.

Au lieu de cristaux ou de groupes de cristaux, M. Faraday prit des plaques taillées dans de grandes masses de bismuth fondu, de dimensions convenables pour que la direction des plans de clivage fût constante dans toute l'étendue de ces plaques. Le clivage principal se dirigea toujours perpendiculairement à la ligne des pôles. En réunissant plu-

corps magnétiques; d'autres enfin prenaient une position intermédiaire. L'étude approfondie et la généralisation de ces phénomènes sont l'objet de la 22e série des recherches expérimentales de M. Faraday.

I. — *Polarité cristalline du bismuth.*

Si l'on examine une masse de bismuth cristallisé par fusion, on y reconnaît aisément des groupes très-nombreux de petits cubes réunis suivant une loi régulière, de façon que, dans chaque groupe, l'une des diagonales des cubes conserve une direction constante. Si l'on prend un de ces groupes, et qu'on le suspende entre les pôles d'un électro-aimant, la diagonale dont il s'agit se dispose parallèlement à la ligne des pôles, ou, pour employer le langage de M. Faraday, prend la position axiale, quelles que soient d'ailleurs les dimensions et la forme générale du groupe de cristaux. Ainsi la plus grande dimension d'un fragment de bismuth régulièrement cristallisé, prend indifféremment la position axiale ou équatoriale (perpendiculaire à la ligne des pôles). Si, au contraire, le bismuth est amorphe, ou composé d'un grand nombre de petits cristaux groupés irrégulièrement, la plus grande dimension se place toujours perpendiculairement à la ligne des pôles, ainsi qu'il doit résulter de l'action répulsive de l'électro-aimant.

Le magnétisme paraît donc exercer sur le bismuth cristallisé une action particulière, distincte de la répulsion diamagnétique, et que M. Faraday propose d'appeler *action magnécristallique*. M. Faraday a même regardé ces phénomènes comme entièrement distincts de ceux qu'avait découverts M. Plücker, car les observations de M. Plücker n'avaient encore indiqué que des répulsions apparentes des axes de cristallisation, et jamais des attractions (1).

(1) On sait que depuis cette époque M. Plücker a observé plusieurs phénomènes d'attraction apparente.

En examinant de plus près la forme des cristaux de bismuth, M. Faraday reconnut que, contrairement à l'opinion commune, ces cristaux n'étaient pas des cubes, mais des rhomboèdres dont les angles étaient très-voisins de 90 degrés (M. Gustave Rose a entièrement confirmé cette observation). Les quatre clivages perpendiculaires aux quatre diagonales ne lui ont pas paru identiques comme ceux d'un cristal qui appartient réellement au système régulier. L'un de ces clivages est toujours beaucoup plus parfait que les autres, et c'est précisément le clivage perpendiculaire à la ligne qui tend à se diriger parallèlement à la ligne des pôles. On peut donc énoncer les phénomènes d'une autre manière, et dire que le clivage principal tend toujours à se placer perpendiculairement à la ligne des pôles. Si le cristal est suspendu de telle façon que la perpendiculaire à ce plan de clivage soit dans le prolongement de l'axe de suspension, il n'y a plus de force directrice sensible.

Les expériences réussissent, quelle que soit la forme des extrémités polaires de l'électro-aimant, mais les résultats sont plus sensibles lorsque l'aimant est terminé par deux larges surfaces, carrées ou circulaires, particulièrement si les bords sont arrondis. Dans ces circonstances, la résultante des forces magnétiques varie très-peu de grandeur et de direction dans l'espace compris entre les pôles, ou, comme dit M. Faraday, les lignes de force sont partout parallèles et d'égale intensité. Il en résulte que les phénomènes de répulsion ou d'attraction sont peu évidents, mais les phénomènes de direction sont très-marqués. Des aimants peuvent même alors être substitués aux électro-aimants.

Au lieu de cristaux ou de groupes de cristaux, M. Faraday prit des plaques taillées dans de grandes masses de bismuth fondu, de dimensions convenables pour que la direction des plans de clivage fût constante dans toute l'étendue de ces plaques. Le clivage principal se dirigea toujours perpendiculairement à la ligne des pôles. En réunissant plu-

sieurs de ces plaques par de la cire, on obtint des effets variés, mais toujours aisément explicables. Par exemple, le système de trois plaques égales, assemblées rectangulairement, se comporta tout à fait comme un morceau de bismuth amorphe.

M. Faraday n'a pu découvrir aucune modification permanente dans le bismuth employé à ces expériences; rien, par conséquent, d'analogue à une force coercitive.

II. — *Polarité cristalline de l'antimoine.*

En examinant une masse d'antimoine cristallisé par fusion, on y peut trouver des cristaux fort nets du poids d'environ 1 gramme; ces cristaux présentent, comme ceux de bismuth, un clivage principal. Si on les taille avec des instruments de cuivre, on peut en étudier aisément les propriétés diamagnétiques.

Ces propriétés sont les mêmes que celles du bismuth, à l'intensité près. Les cristaux d'antimoine sont repoussés par les électro-aimants, et le clivage principal tend à se placer perpendiculairement à la ligne des pôles. Mais en même temps il se manifeste d'autres phénomènes. La conductibilité de l'antimoine étant beaucoup plus grande que celle du bismuth, il s'y développe des courants d'induction lorsqu'on le fait osciller entre les pôles d'un aimant. L'effet de ces courants est de ralentir et d'arrêter très-vite les oscillations; il est surtout sensible lorsqu'on prend, au lieu de petits cristaux, des plaques d'antimoine à structure cristalline homogène.

III. — *Polarité cristalline de l'arsenic.*

L'arsenic possède les propriétés magnécristallines au même degré que le bismuth. M. Faraday a fait tailler dans des masses cristallines d'arsenic des plaques d'environ 12 millimètres de longueur, 4 millimètres de largeur et 2 millimètres d'épaisseur. Ces plaques présentaient toutes un clivage parfaitement net. Elles se sont toutes montrées

diamagnétiques, et, en même temps, leur plan de clivage s'est placé perpendiculairement à la ligne des pôles, toutes les fois que le mode de suspension l'a permis.

IV. — *Propriétés de divers corps cristallisés.*

Zinc. — Le zinc parfaitement pur et à structure cristalline qu'on obtient en décomposant par la pile le chlorure de zinc, s'est montré nettement diamagnétique à M. Faraday, mais n'a offert aucune trace d'action magnécristalline.

Titane. — Les cristaux de titane sont magnétiques, peut-être surtout à cause du fer qu'ils renferment. Ils ont une force coercitive sensible; si on les soumet à l'action d'un électro-aimant, et qu'on interrompe le courant, ils sont maintenus par le faible magnétisme que conserve le fer doux dans la position qu'ils avaient prise sous l'influence de l'électro-aimant, et ils y reviennent quand on les en écarte. En étudiant avec soin les phénomènes, on reconnaît qu'un cristal de titane peut s'aimanter d'une manière permanente suivant toutes les directions, mais qu'il existe une direction suivant laquelle cette aimantation est la plus forte. Cette propriété dépend probablement de la structure cristalline, mais peut-être aussi de la distribution intérieure du fer mélangé avec le titane.

Cuivre. — M. Faraday a étudié les cristaux de cuivre natif : ils n'ont offert aucune trace d'action magnécristalline.

Étain. — Plaques d'étain à structure évidemment cristallisée; action diamagnétique évidente, pas d'action magnécristalline.

Plomb. — Cristaux octaédriques obtenus par fusion, et plaques cristallines obtenues par la décomposition électrochimique : diamagnétisme sensible; pas d'action magnécristalline.

Or. — Cristaux natifs octaédriques, diamagnétiques; sans action magnécristalline.

Tellure. — Résultats douteux.

Osmiure d'iridium. — Les grains de cette substance présentent souvent deux faces cristallines parallèles. Suspendus entre les pôles d'un aimant, ils sont magnétiques, mais ils se placent de façon que les faces cristallines soient perpendiculaires à la ligne des pôles, quel que soit le sens de leur plus grande dimension. Il y a là une trace d'action magnécristalline.

Alliage fusible. — Résultats douteux.

Sulfate de protoxyde de fer. — Fortement magnétique et magnécristallin. Les cristaux, placés entre les pôles d'un aimant, prennent toujours une direction constante, de façon qu'une ligne à peu près perpendiculaire à une des faces du prisme rhombique se place parallèlement à la ligne des pôles.

Sulfate de nickel. — Fortement magnétique. Quelles que soient les dimensions du cristal, l'axe du prisme se place parallèlement à la ligne des pôles.

Sulfate double de potasse et de nickel. — Action magnécristalline sensible.

Sulfate double de protoxyde de manganèse et d'ammoniaque. — Résultats douteux.

Sulfate double d'oxyde de fer et d'ammoniaque, sulfate de protoxyde de manganèse, galène, cinabre, oxyde d'étain, sulfure d'étain, brookite, diamant, spath-fluor, sel gemme, boracite, oxyde de cuivre. — Pas d'action magnécristalline.

V. — *Considérations générales.*

Les vues théoriques développées dans ce Mémoire sont peu susceptibles d'analyse, et doivent être étudiées dans le Mémoire original de M. Faraday. Nous nous contenterons de résumer deux expériences remarquables qui y sont décrites.

La première a pour objet de montrer que les phénomènes

magnécristallins ne résultent pas d'une action répulsive ou attractive. Un cristal de bismuth fut placé à l'extrémité d'un levier en bois, suspendu dans une cage de verre à l'aide de quatorze fils de cocon de 7 pouces de longueur. A l'extérieur de cette espèce de balance de tension, et près d'un de ses côtés, se trouvait l'extrémité conique d'un électro-aimant qui agissait par répulsion sur le fragment de bismuth. L'intensité de la répulsion pouvait se mesurer par la torsion nécessaire pour ramener le fil à une distance constante. Cette intensité fut toujours la même, quelle que fût la position des plans de clivage du bismuth par rapport à l'électro-aimant.

L'autre expérience démontre la réaction d'un cristal de bismuth sur une aiguille aimantée. Une petite aiguille à coudre aimantée fut suspendue par un fil de cocon à l'extrémité d'un levier de verre suspendu lui-même à un point fixe par un autre fil de cocon. Le système étant placé dans une cage de verre, l'aiguille se disposait librement dans le méridien magnétique, et, en vertu du mode de suspension, elle pouvait tourner autour d'un axe vertical, tout en restant parallèle à elle-même. L'influence du magnétisme terrestre se trouvait ainsi éliminée. On pouvait donc rechercher si, en approchant de l'aiguille un cristal de bismuth, qu'on ferait ensuite tourner sur lui-même, on ferait prendre à l'aiguille des positions différentes. L'expérience a indiqué une action sensible. Il n'est pas nécessaire de dire que M. Faraday a dû prendre des précautions infinies pour obtenir des résultats dégagés de l'action des causes perturbatrices. Par exemple, il attendait toujours deux ou trois heures avant de noter la position de l'aiguille; il éloignait, avec le plus grand soin, tout objet de fer ou d'acier, etc.

VI. — *Addition relative au sulfate de fer.*

Un cristal de sulfate de fer étant suspendu entre les pôles d'un électro-aimant, la ligne que M. Faraday appelle l'*axe*

magnécristallin, qui coïncidait avec la longueur, se disposa parallèlement à la ligne des pôles; les pôles ayant été rapprochés du cristal, cette ligne, c'est-à-dire la plus grande longueur devint parallèle à la ligne des pôles. M. Faraday rappelle que des résultats de ce genre avaient été obtenus déjà par M. Plücker, et il voit dans cette concordance une nouvelle preuve de l'analogie qu'il admet entre la cause des phénomènes observés par M. Plücker, et de ceux qui font l'objet du présent Mémoire.

Note sur la Polarité diamagnétique; par M. Poggendorff (1).

(Lue à l'Académie des Sciences de Berlin, le 16 décembre 1847.)

L'expérience de M. Reich, décrite dans la Note insérée page 127 de ce volume, a été confirmée de deux manières par M. Poggendorff.

Un petit barreau de bismuth a été suspendu, à l'aide d'un fil de cocon, auprès du pôle austral d'un électro-aimant de grande puissance. Lorsqu'il a été en équilibre, on en a approché le pôle boréal d'un petit aimant d'acier, du même côté que l'électro-aimant; il y a eu attraction très-sensible. Ainsi lorsqu'un barreau de bismuth est repoussé par un pôle magnétique, la face tournée du côté de ce pôle acquiert la propriété d'être attirée par un pôle de nature contraire. Si l'on répète l'expérience avec un barreau de fer doux, on obtient un résultat directement opposé, ainsi qu'il est naturel de s'y attendre. L'extrémité du fer doux la plus voisine du pôle austral de l'électro-aimant est repoussée par le pôle boréal d'un aimant plus faible.

On arrive aux mêmes conclusions par l'expérience suivante : on suspend un barreau de bismuth entre les pôles d'un électro-aimant, et à l'intérieur d'un cadre de galva-

---

(1) *Poggendorff's Annalen*, tome LXXIII, page 475.

nomètre disposé de telle sorte, que le plan des spires du fil soit parallèle à la ligne des pôles. Le barreau, sous l'influence de l'électro-aimant, se dispose perpendiculairement à la ligne des pôles. On fait alors passer un courant à travers le fil enroulé sur le cadre; le bismuth est immédiatement dévié, et le sens de la déviation est le même que s'il existait sur chaque face du bismuth un pôle magnétique de même nature que le pôle le plus voisin de l'électro-aimant.

Ainsi le bismuth paraît bien acquérir un *magnétisme transversal*, comme l'avait supposé Seebeck, mais la disposition du magnétisme est inverse de celle que ce physicien avait admise.

L'électro-aimant était formé d'un barreau de fer de 350 millimètres de longueur sur 20 millimètres de diamètre, recourbé en fer à cheval et enveloppé d'un fil de cuivre de $1^{mm},8$ de diamètre, du poids de 2 kilogrammes. 3 éléments de Grove fournissaient le courant de l'électro-aimant. Quant au courant du cadre galvanométrique, il était produit par un seul couple de Grove.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL A MIDI.	VENTS à MIDI.
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.		
1	758,42	+22,4		757,92	+25,2		756,91	+26,7		756,40	+22,3		+27,8	+14,8	Beau....................	N. N. E.
2	751,34	+25,6		751,19	+28,0		750,45	+20,9		749,22	+20,4		+30,8	+16,5	Couvert..............	S.
3	746,20	+24,4		744,97	+26,3		744,00	+25,3		742,87	+17,2		+26,4	+15,7	Couvert..............	S. O.
4	743,41	+20,3		745,12	+22,1		745,12	+22,8		746,51	+16,6		+23,0	+13,5	Nuageux...........	S. O.
5	746,65	+19,2		746,33	+19,4		745,90	+16,2		746,68	+16,6		+20,2	+15,4	Couvert ; pluie.......	S. S. O.
6	746,54	+20,6		745,91	+21,2		745,96	+18,0		746,67	+15,8		+22,6	+13,2	Couvert..............	S. S. O.
7	744,49	+19,0		744,88	+22,1		745,12	+23,5		746,54	+17,5		+23,5	+14,5	Très-nuageux.........	S. O. tr.-fort.
8	748,62	+20,0		747,92	+21,0		747,44	+21,5		747,49	+17,1		+22,8	+14,5	Très-nuageux.........	S. O.
9	748,10	+20,2		747,37	+21,9		746,42	+22,5		747,98	+16,3		+23,5	+14,3	Très-nuageux.........	S. S. O.
10	750,51	+19,0		751,36	+20,0		750,54	+19,3		751,22	+15,6		+23,6	+13,0	Nuageux.............	O. S. O.
11	745,70	+15,7		744,30	+19,1		743,66	+22,0		745,77	+15,7		+22,4	+13,8	Couvert; pluie........	S.
12	747,84	+18,0		747,67	+20,8		747,58	+20,3		749,06	+14,3		+21,3	+12,5	Éclaircies............	S. O.
13	750,67	+19,4		750,54	+20,8		751,93	+16,6		753,80	+15,0		+21,2	+13,0	Nuageux..............	S. O.
14	755,33	+17,6		754,92	+20,2		753,49	+21,7		751,65	+17,1		+22,2	+10,8	Beau..................	O.
15	745,94	+19,4		747,02	+20,6		749,34	+20,5		755,06	+16,5		+20,6	+14,0	Couvert...............	S. O. violent.
16	758,87	+19,8		759,37	+20,7		758,56	+22,1		758,56	+20,1		+23,1	+13,7	Couvert...............	S. S. O.
17	756,83	+21,8		754,80	+25,6		752,84	+27,8		750,67	+21,5		+27,9	+15,7	Beau..................	S. E.
18	753,57	+22,0		753,16	+20,3		754,05	+18,0		755,23	+14,3		+20,5	+17,8	Couvert..............	O.
19	755,19	+15,5		755,11	+20,0		754,20	+20,3		754,74	+16,3		+20,7	+12,9	Couvert...............	S.
20	755,32	+17,3		756,03	+16,7		756,74	+15,9		758,29	+15,0		+17,7	+13,5	Pluie..................	O. N. O
21	759,31	+17,1		759,56	+16,5		759,25	+19,2		759,81	+16,9		+19,7	+14,9	Pluie..................	O.
22	759,74	+17,9		759,50	+19,6		758,86	+24,0		760,27	+19,6		+24,5	+16,9	Couvert..............	N.
23	761,79	+17,7		761,63	+21,5		760,81	+23,2		761,25	+19,0		+23,6	+15,6	Couvert..............	N. N. O.
24	761,79	+16,7		761,48	+21,0		760,53	+22,2		760,21	+18,1		+22,6	+14,9	Quelques nuages......	N. O.
25	758,36	+22,6		757,38	+24,5		756,85	+26,3		756,20	+19,5		+26,8	+16,0	Nuageux..............	S. O
26	756,06	+21,7		755,87	+23,8		755,81	+24,9		757,13	+20,4		+25,9	+17,3	Nuageux..............	E. S. E.
27	758,65	+18,4		759,22	+21,2		759,39	+21,3		759,62	+16,8		+22,1	+15,7	Couvert...............	S. O.
28	759,23	+18,4		758,51	+24,4		757,96	+24,4		758,46	+18,4		+24,4	+13,5	Couvert...............	S. S. O.
29	759,77	+21,7		759,14	+23,5		758,90	+24,9		759,40	+19,6		+25,0	+14,0	Couvert...............	S.
30	759,72	+18,9		759,15	+19,7		758,85	+22,3		759,96	+18,4		+23,1	+18,2	Pluie..................	O.
31	759,82	+14,5		759,54	+18,9		759,43	+21,0		761,15	+14,4		+21,0	+13,4	Très-nuageux.........	O. N. O.
1	748,63	+21,1		748,30	+22,7		747,79	+21,7		748,16	+17,5		+24,5	+14,5	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	752,53	+18,6		752,29	+20,5		752,24	+20,5		753,28	+16,6		+21,8	+13,8	... Moy. du 11 au 20	Cour. 5,547
3	759,48	+18,7		759,18	+21,3		758,79	+23,1		759,40	+18,3		+23,5	+17,0	... Moy. du 21 au 31	Terr. 4,932
	753,73	+19,4		753,45	+21,5		753,13	+21,8		753,80	+17,5		+23,2	+14,6	...Moyenne du mois......	+ 18°,9

EXPÉRIENCES

Ayant pour but d'établir que les substances douées de pouvoir rotatoire, lorsqu'elles sont dissoutes dans des milieux inactifs, qui ne les décomposent pas chimiquement, contractent avec eux une combinaison passagère, sans proportions fixes, mais variables avec le dosage, laquelle impressionne toute leur masse, et subsiste, tant que le système mixte conserve l'état de fluidité;

Par M. BIOT.

Présenté à l'Académie des Sciences, le 16 août 1852.

Quand on écrit sur des doctrines scientifiques dont les principes sont depuis longtemps connus et généralement admis, on n'a pas besoin de les rappeler en détail, et il suffit d'exposer clairement ce que l'on a voulu y ajouter. Mais le sujet que j'ai à traiter ici n'offre pas cet avantage. Quoique la découverte des pouvoirs rotatoires moléculaires ait déjà trente-sept ans de date, le nombre des observateurs qui s'en sont occupés est fort restreint; et ils les ont envisagés au point de vue pratique plutôt que spéculatif; s'attachant à en tirer des indications phénoménales qui les guidassent dans d'autres recherches, plutôt qu'à vérifier, assurer, étendre les lois physiques qui les règlent, et que je m'étais efforcé de découvrir. Cette étude est cependant indispensable pour diriger les applications que l'on peut faire de ces propriétés moléculaires, et pour en fixer rigoureusement la signification mécanique, dans laquelle réside leur principale valeur. Je me propose aujourd'hui de continuer cette tâche, en ajoutant aux résultats antérieurement obtenus, des observations nouvelles qui leur donneront plus de généralité et plus d'ensemble. Mais je ne puis rendre cette connexion d'idées évidente, même saisissable, qu'en rappelant d'abord le point d'où elles partent, et montrant

le but où elles arrivent. C'est ce que je vais faire, en m'excusant de ce retour vers un passé déjà lointain, par la nécessité qui m'y force, pour être compris.

PREMIÈRE PARTIE.

Dans les nombreuses expériences que je fis, entre les années 1815 et 1832, pour déterminer les lois suivant lesquelles le pouvoir rotatoire moléculaire s'exerce, j'opérais sur des substances organiques d'une composition mobile, comme les sucres, les gommes, les camphres, les huiles essentielles, que j'évitais soigneusement d'altérer; ce qui m'obligeait à les dissoudre dans des milieux inactifs, et indifférents, tels que l'eau, l'alcool, l'éther, les huiles grasses, qui ne pussent pas les modifier chimiquement, au moins pendant la durée des observations optiques auxquelles je les soumettais.

Dans ces circonstances, le pouvoir rotatoire spécifique, évalué pour l'unité d'épaisseur et l'unité de poids de chaque substance active, se montrait toujours de même sens, et de même intensité, quelle que fût la proportion du dissolvant inactif qu'on lui associait. De sorte que les molécules actives semblaient seulement se disséminer parmi les inactives, comme dans un espace libre, sans en éprouver aucune action qui modifiât sensiblement leur faculté rotatoire. En conséquence, je pus établir les lois physiques du phénomène sur ces conditions simples; et la formule mathématique par laquelle je les exprimai, se trouva si bien adaptée aux expériences, qu'on put en déduire les résultats de celles-ci, dans toutes les particularités de leurs détails, aussi exactement que l'observation les donnait (1). Voici en quoi cette formule consiste.

(1) Mes premières observations sur le pouvoir rotatoire des liquides, ont été présentées à l'Institut dans les séances des 15 et 30 octobre 1815. Elles sont consignées dans une Note insérée au *Bulletin de la Société Philomatique*

Lorsqu'un système liquide, chimiquement homogène ou hétérogène, dévie, vers la droite ou vers la gauche de l'observateur, les plans de polarisation des rayons lumineux qui le traversent sous l'incidence normale, ce phénomène, dissymétrique autour de l'axe du transport, ne peut être dû à une action de masse. Il faut donc qu'il soit produit individuellement par les molécules mêmes, et l'expérience prouve qu'il est exactement proportionnel au nombre de celles qui se sont trouvées sur le trajet du rayon. Pour ramener tous les effets exercés ainsi par chaque substance active, à une mesure qui leur soit commune, je désigne par le symbole $[\alpha]$, la déviation que l'unité de masse de cette substance, observée à travers l'unité d'épaisseur, dans un état donné de température, imprimerait à un rayon type de réfrangibilité définie. Soit maintenant α la déviation effectivement imprimée à ce rayon, à cette même

---

pour cette même année, page 190. J'y avais constaté le caractère moléculaire de l'action, l'opposition de sens suivant lequel diverses substances l'exercent, et sa neutralisation dans les mélanges formés de liquides à pouvoir contraire, pris en proportions de volume inverses de leurs pouvoirs propres. Dans ces premiers essais, et dans tous ceux que j'eus occasion de faire ensuite jusqu'en 1832, les conditions physiques de ces rotations se montraient semblables à celles que produisent les plaques de quartz taillées perpendiculairement à l'axe, l'intensité absolue de l'action étant seulement beaucoup moindre. Je confirmai cette similitude, au moins très-approchée, en établissant par l'expérience les lois générales de ces rotations pour les divers rayons de lumière simple (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome II, page 41; et tome XIII, page 39). Toutefois, dans ce dernier travail, j'annonçai que l'acide tartrique dissous dans l'eau, exerce le pouvoir rotatoire suivant un mode de dispersion totalement différent, et exceptionnel; mais je réservai l'examen de ce remarquable phénomène pour des recherches ultérieures, qui fussent proportionnées à son importance. J'y consacrai en effet plus tard une suite de Mémoires fort étendus, dans lesquels j'étudiai toutes les particularités du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique dissous dans des milieux divers, libre et combiné, liquéfié par la chaleur, et solidifié à l'état amorphe. *Voyez* les *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XV, page 93; tome XVI, page 229; et les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, 1844; tome X, pages 5, 175, 307, 385; tome XI, page 82; *ibid.*, tome XXVIII, pages 215, 351; tome XXIX, pages 35, 341, 430.

température, par l'épaisseur l, d'un système liquide ayant la densité δ, dans lequel la substance considérée entre pour la proportion ε, les autres principes qui lui sont associés, étant dépourvus de pouvoir rotatoire propre. Alors, *si les molécules de la substance active se sont répandues dans le milieu inactif où on l'a dissoute, comme dans un espace indifférent, sans l'impressionner et sans en être impressionnées*, la déviation α, observée sous ces conditions, aura avec $[\alpha]$ la relation suivante :

$$(1) \qquad [\alpha] = \frac{\alpha}{l\varepsilon\delta}.$$

De là, on conclura la valeur de $[\alpha]$, quand les éléments du second membre auront été déterminés par l'observation, et $[\alpha]$ se trouvera ainsi exprimé en degrés comme α, puisque l, ε, δ, sont des nombres abstraits rapportés chacun à l'unité de leur espèce (*).

Dans le cas d'une simple dissémination de la substance active, pour lequel la formule (1) est établie, la valeur ainsi obtenue pour $[\alpha]$ devra, par définition, se trouver constante pour la même substance active, quelle que soit la nature du milieu inactif où on l'aura dissoute; quelle que soit la proportion ε pour laquelle on l'y aura fait entrer; et quelle que soit la longueur l du tube d'observation dont on aura fait usage. On saura si ces exigences sont satisfaites en variant les circonstances de l'expérience, et voyant si $[\alpha]$ en résulte toujours le même pour la même substance active. Ou encore, renversant l'équation, l'on en tirera

$$\alpha = [\alpha]\, l\varepsilon\delta.$$

(*) J'ai présenté plusieurs démonstrations de cette formule, dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences*. Mais je l'ai établie, plus irrécusablement encore, dans un Mémoire inséré depuis aux *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, pages 5 et suivantes, *voyez* le § 8 et le § 14. Le raisonnement sur lequel je me suis alors appuyé a l'avantage d'être indépendant de toute hypothèse, et même de toute notion théorique sur le

Alors, prenant comme donnée la valeur de $[\alpha]$ obtenue par une seule expérience, on calculera les valeurs de la déviation α qui devrait résulter d'éléments différents; et l'on verra si elle s'accorde avec les observations, dans les limites d'incertitude que celles-ci comportent.

Ces deux genres d'épreuves ont été appliqués, dès l'origine, à des substances actives de nature fort diverse. Voici les résultats qu'elles ont fournis :

Des trois conditions de constance auxquelles les valeurs de $[\alpha]$ doivent satisfaire, celle qui est relative à la variabilité de l'épaisseur l, se réalise avec une complète rigueur, pour tous les liquides actifs de composition quelconque, quand on les a observés à une même température, soit que leurs particules se trouvent dans un état actuel de repos ou de mouvement relatif. Cela seul prouverait que l'action exercée par ces systèmes sur les plans de polarisation est moléculaire, si le caractère de dissymétrie attaché aux déviations qu'ils impriment à ces plans, ne fournissait déjà la démonstration mathématique de ce fait fondamental.

La seconde condition, celle qui est relative à la variabilité de ε, a été éprouvée, en mesurant les déviations $[\alpha]$, opérées par des liquides, dans lesquels des proportions très-inégales d'une même substance active étaient associées à un même dissolvant inactif. Toutes ces épreuves n'ont donné, entre les valeurs de $[\alpha]$, que des différences qui se trouvaient comprises dans les limites d'incertitude que les observations faites dans ces premiers temps comportaient. De sorte que les phénomènes semblaient s'accomplir, comme s'il s'était opéré une simple dissémination de la substance active dans ses dissolvants inactifs.

Quant à la condition de constance de $[\alpha]$ pour une même substance active, associée à des dissolvants inactifs de di-

---

mode d'action par lequel les molécules matérielles, douées de pouvoir rotatoire, influencent le principe lumineux.

verse nature, la crainte d'altérer chimiquement ces substances ne permit de la vérifier que dans un petit nombre de cas, où la diversité du dissolvant ne parut pas avoir d'influence sensible. Ces épreuves n'indiquaient donc encore qu'une simple désagrégation de la substance active dans les dissolvants employés.

Tel fut, pendant longtemps, l'état de nos connaissances, sur le mode d'action des substances dont les molécules possèdent la faculté rotatoire. Jusque-là, cette faculté paraissait ne fournir qu'un caractère physique, par lequel on pouvait distinguer et constater leur individualité. Toutefois, en étendant les essais à un grand nombre de substances organiques, pour y constater l'existence ou l'absence de cette singulière propriété; ayant aussi donné plus de délicatesse aux procédés d'observation qui la faisaient percevoir; je reconnus que l'acide tartrique dissous dans l'eau, ou l'alcool, ou l'esprit-de-bois, exerçait le pouvoir rotatoire, avec des particularités phénoménales qu'aucun autre corps ne m'avait jusque-là présentées. Ce pouvoir offrait bien encore, dans chaque dissolvant, tous les caractères distinctifs d'une action exercée individuellement par les molécules de l'acide sur la lumière polarisée. Mais on y remarquait des différences tout à fait exceptionnelles, dans les grandeurs relatives des déviations imprimées simultanément aux plans de polarisation des rayons de réfrangibilités diverses, différences qui allaient jusqu'à intervertir l'ordre relatif de leur dispersion. En outre, quand on évaluait son intensité absolue $[\alpha]$, à une même température, pour des proportions diverses d'un même dissolvant inactif, elle ne se maintenait pas rigoureusement constante, comme cela aurait dû être si les molécules actives n'avaient fait que se disséminer parmi celles du dissolvant inactif, sans les impressionner, et sans en être impressionnées L'action rotatoire exercée par un même poids d'acide, à travers l'unité d'épaisseur, se montrait notablement et continûment crois-

sante, à mesure que la proportion relative du dissolvant augmentait; et cet accroissement était inégal pour les rayons lumineux de diverses réfrangibilités. Ainsi, quand on opérait sur un faisceau de lumière blanche, le mode de dispersion relatif de leurs plans de polarisation propres, se trouvait continuellement changé; par suite de quoi les images composées que l'on observe à travers le prisme analyseur, étaient colorées tout autrement que dans l'universalité des cas jusqu'alors étudiés. Cette continuité de modifications montrait donc avec évidence, qu'il s'opérait ici, entre les molécules de l'acide et celles du dissolvant, une action réciproque, laquelle constituait immédiatement leurs masses totales en un système moléculaire nouveau, possédant des propriétés phénoménales distinctes de leurs propriétés individuelles, et dépendantes de leurs doses respectives. De sorte qu'en variant ces doses, on formait, en réalité, autant de tartrates liquides d'eau, ou d'alcool, ou d'esprit-de-bois, à proportions indéfiniment changeantes; ayant, comme tous les autres tartrates, un pouvoir rotatoire propre, dont l'intensité absolue sur chaque rayon simple, variait de même avec leur composition actuelle. Dans chaque solution de dosage constant, ces conditions d'activité du pouvoir rotatoire changeaient sensiblement avec l'état thermométrique; et elles se rétablissaient les mêmes quand la température était revenue au même point.

D'après ces faits, la constance du pouvoir rotatoire, que j'avais d'abord constatée sur un si grand nombre d'exemples, se trouvait être seulement la condition restreinte, et, pour ainsi dire, abstraite du phénomène, laquelle s'était présentée dégagée des modifications qui auraient pu la faire méconnaître, celles-ci ayant été heureusement, dans ces premiers exemples, ou physiquement nulles, ou trop faibles pour être saisies par l'observation. Mais la variabilité du pouvoir rotatoire, manifestée par l'acide tartrique, sem-

blait être évidemment le cas général, dont il fallait désormais s'attacher à fixer les lois.

Je consacrai à cette étude beaucoup d'années, persuadé que la patience que j'y apporterais ne pouvait avoir d'application plus utile. Je n'en rapporterai ici que les résultats principaux, en tant qu'ils fournissent des indices précis de réactions chimiques, jusqu'alors ignorées; renvoyant le lecteur, pour les preuves de détail, aux Mémoires dans lesquels je les ai exposées.

J'ai d'abord étudié l'acide tartrique pur et cristallisé, lorsqu'il était successivement dissous dans l'eau, l'alcool, ou l'esprit-de-bois.

Dans ces trois cas, lorsque les solutions de même nature sont successivement observées à une température constante, si l'on évalue, dans chacune d'elles, par la formule (1), le pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$, que l'unité de masse de l'acide, vue à travers l'unité d'épaisseur, exerce sur un même rayon r de réfrangibilité fixe, on trouve que ce pouvoir croît continûment; et, sans aucun écart appréciable, proportionnellement au poids relatif e, du dissolvant qui est associé à l'acide; en sorte que la série de ses valeurs est physiquement représentée par l'expression linéaire

$$(2) \qquad [\alpha]_r = \mathrm{A} + \mathrm{B}e,$$

A et B étant deux constantes dont la valeur dépend de la nature du dissolvant, et de la température. Par exemple, à la température centésimale de $+12°,68$, lorsque le dissolvant est de l'eau distillée, on a

$$\mathrm{A} = -1°,17987; \qquad \mathrm{B} = +14°,3154.$$

Pour diverses températures, les valeurs du coefficient A sont notablement différentes. Les variations de B ne peuvent être que soupçonnées par analogie; car elles tombent dans les limites d'incertitude des observations.

Cette expression de $[\alpha]_r$ a été réalisée dans toute l'éten-

due des phases que pouvait embrasser l'expérience ; depuis le cas où l'acide était observé solide et à l'état amorphe, auquel cas e était nul; jusqu'aux derniers degrés de dilution, où son pouvoir spécifique cessait d'être appréciable avec une suffisante exactitude, à travers des tubes d'une longueur de 1 mètre, à cause de la faiblesse des déviations desquelles on l'aurait conclu.

On peut voir la discussion détaillée de ces résultats, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, pages 385 et suivantes. Voici les conclusions qui s'en déduisent.

Dans chaque solution de dosage quelconque, les molécules de l'acide, et celles de l'eau, s'unissent par combinaison, en molécules nouvelles, constituant un véritable tartrate d'eau liquide.

Cette combinaison est générale et uniforme, dans toute la masse de chaque solution de dosage donné. L'eau ne s'unit pas spécialement à certaines molécules de l'acide, en formant avec elles des groupes chimiques complets et saturés, d'un ou de plusieurs ordres. La loi phénoménale des $[\alpha]_r$ exclut cette supposition. Elle se partage entre toutes également, de manière à former des groupes homogènes, toujours incomplets et non saturés, qui deviennent les éléments actuels de la masse totale. L'acide, en quelque faible proportion qu'il soit, impressionne ainsi toute la masse de l'eau mise en sa présence, et en est réciproquement impressionné.

La composition des groupes mixtes varie donc sans cesse avec le dosage. Généralement, dans chaque solution où la proportion pondérale de l'eau est e, le pouvoir rotatoire du groupe résultant, évalué pour le rayon type r, a pour expression :

$$A + (B - A)e - Be^2,$$

les coefficients A, B, étant les mêmes que ci-dessus.

Le même mode de variation linéaire du pouvoir rota-

toire $[\alpha]_r$, à une température constante, s'est maintenu encore, avec des coefficients divers, quand l'acide tartrique a été observé en solution dans des liquides inactifs, formés d'eau et d'alcalis fixes, comme la potasse, la soude, l'ammoniaque; ou d'acides minéraux, tels que le sulfurique et le chlorhydrique, dont les proportions étaient toujours soigneusement dosées. Dans ces nouvelles épreuves, le coefficient A prenait des valeurs fort différentes entre elles, selon la nature du dissolvant; et, avec des dissolvants composés des mêmes éléments chimiques, associés entre eux suivant diverses proportions, le coefficient de la proportionnalité B, parcourait des amplitudes de variation souvent très-étendues, dans lesquelles sa valeur pouvait être, à volonté, accrue, affaiblie, annulée, ou même intervertie au gré de l'expérimentateur. (*Mémoires de l'Académie des Sciences,* tome XV, pages 229 et suivantes.)

Tous ces faits sont mathématiquement incompatibles avec l'idée que l'acide tartrique se répandît dans ses dissolvants, par simple dissémination, sans les impressionner, et sans en être impressionné. Car, dans cette supposition d'indifférence mutuelle, son pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$, évalué par la formule (1), devrait se trouver toujours le même, quelles que fussent les proportions et la nature du dissolvant inactif auquel on l'associe, quand il n'en est pas attaqué chimiquement d'une manière permanente dans sa composition propre. Or, c'est le contraire qui a lieu.

Cette variabilité du pouvoir rotatoire de l'acide tartrique, proportionnellement à la masse relative de l'eau mise en sa présence, et les changements d'intensité absolue, même de sens, qu'on lui voyait subir dans d'autres dissolvants, étendaient beaucoup les idées que l'on avait pu concevoir sur l'importance de cette propriété, puisque, au lieu d'offrir seulement un caractère physique d'individualité, elle se trouvait être aussi un caractère chimique, décelant des combinaisons moléculaires opérées à petites

distances. Mais la simple proportionnalité n'est jamais que le premier terme des lois naturelles. Il fallait maintenant chercher à en saisir de plus éloignés, pour arriver à des expressions moins incomplètes de ce genre d'action. Ils se manifestèrent avec la plus heureuse évidence en ajoutant l'acide borique aux dissolvants inactifs et indifférents, que j'avais d'abord employés seuls. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XI, pages 82 et suivantes.) Ici, comme précédemment, je ne rappellerai que l'ensemble des faits, et leurs conséquences principales, renvoyant pour les détails au Mémoire même dans lequel je les ai exposés et discutés.

L'acide borique ne possède pas, par lui-même, le pouvoir rotatoire. Mais, quand on l'introduit à froid dans une solution aqueuse d'acide tartrique, fût-ce à la dose de quelques millièmes, l'action optique de cette solution se trouve subitement changée. Toute la masse, en restant liquide, se constitue aussitôt en un système moléculaire nouveau, qui se distingue du premier par l'énergie plus grande de son pouvoir rotatoire, par les phases plus étendues de variabilité que ce pouvoir parcourt quand le dosage change; enfin, par le mode relatif suivant lequel il s'exerce sur les rayons lumineux d'inégales réfrangibilités.

Ce dernier genre de mutation s'apercevant au premier coup d'œil, sans aucun besoin de mesures, je le décrirai d'abord, d'autant qu'il offre à lui seul une preuve manifeste de la réaction invisible qui s'opère entre les molécules chimiques des trois corps, mis en présence dans la solution.

Toutes les substances autres que les deux acides tartriques droit et gauche, auxquelles on a reconnu jusqu'à présent le pouvoir rotatoire moléculaire, impriment aux plans de polarisation des rayons simples qui composent la lumière blanche, des déviations relativement inégales, et toujours croissantes avec la réfrangibilité. Ainsi, la dispersion de ces plans est toujours de même genre que celle

qu'on observe dans les spectres produits par la réfraction prismatique. On y remarque de même des inégalités intérieures de distribution relative, selon les substances qui l'opèrent : mais elles sont pareillement assez faibles pour que leur appréciation exige des mesures précises ; en sorte que la succession des images colorées, qui se voient à travers le prisme analyseur, est toujours à peu près semblable à celle que donne le quartz taillé perpendiculairement à son axe, quelle que soit la substance active employée. Or, par une exception, jusqu'à présent unique, l'acide tartrique droit ou gauche, dissous dans l'eau, l'alcool, ou l'esprit-de-bois, imprime aux rayons d'inégale réfrangibilité, un mode totalement différent de dispersion rotatoire. Car, à tous les degrés de dilution où l'on peut l'observer, les plans de polarisation les plus déviés appartiennent aux rayons verts, les moins déviés aux rayons violets, et les autres se répartissent entre ces limites dans un ordre qui varie avec le dosage; ce qui donne à travers le prisme analyseur des images colorées, dont les teintes et l'ordre de succession se distinguent au simple aspect de celles que toutes les autres substances actives produisent. Maintenant, introduisez dans une pareille solution seulement $\frac{1}{500}$ de son poids d'acide borique. Avec une dose si faible, le mode de dispersion qui lui était propre, a déjà disparu; et, pour des proportions d'acide borique, tant soit peu plus fortes, si ce n'est pour celle-là même, le mode de dispersion rentre dans la loi générale, du quartz, des sucres, des gommes, des essences, où les déviations angulaires imprimées aux plans de polarisation des divers rayons simples, sont sensiblement réciproques aux carrés des longueurs de leurs accès.

Ce changement soudain qui s'opère dans la faculté dispersive de l'acide tartrique, ce retour d'une spécialité si marquée à la loi commune, quand on met quelques millièmes d'acide borique en sa présence, sont des phéno-

mènes inexplicables, et hors de toute prévision Mais, du moins, on ne peut y méconnaître l'effet d'une action mutuelle qui s'exerce entre les molécules des deux acides, aussitôt qu'elles se trouvent ensemble dans le même milieu indifférent. Le résultat est donc une combinaison chimique, en prenant le mot dans son acception la plus générale. J'ajoute que toutes les bases puissantes, la potasse, la soude, l'ammoniaque, introduites dans les solutions tartriques, ramènent de même immédiatement, à la loi commune, la faculté dispersive spéciale qu'elles possédaient.

Il fallait maintenant suivre les variations d'énergie du pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$, exercé par l'acide tartrique, quand on le met à la fois en présence de l'eau et de l'acide borique, dans des solutions de dosages divers, et tâcher d'en découvrir les lois. Pendant longtemps ce problème me parut inextricable. J'avais fait une multitude d'expériences, isolées, sans apercevoir entre elles aucun lien. Je parvins enfin à les enchaîner toutes, en considérant d'abord les séries de solution dans lesquelles les combinaisons successivement formées, devaient suivre les lois les plus simples, et me servant de celles-là comme d'un réseau, où les plus complexes se trouvaient comprises. Ces conditions de simplicité sont faciles à prévoir, en partant des principes exposés plus haut.

Quand on observe l'acide tartrique en solution dans un même dissolvant inactif de composition constante, dont on diversifie seulement la proportion relative, en maintenant la température fixe, cette proportion est le seul élément variable des tartrates liquides qui se forment. Leur ensemble présente donc alors, une série continue de combinaisons binaires, dans laquelle, comme on l'a vu, les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r$ sont représentés, avec toute l'approximation désirable, par l'expression linéaire

(2) $$[\alpha]_r = A + Be,$$

e désignant la proportion relative du dissolvant, et A, B, deux constantes dépendantes de sa nature, ainsi que de la température où l'on opère. Mais, si l'on introduit dans ces solutions un troisième corps inactif, l'acide borique par exemple, le pouvoir $[\alpha]_r$ que l'acide tartrique y acquerra, dépendra des doses relatives des deux corps mis en sa présence; ce qui devra rendre la loi de ses variations plus complexe, et plus difficile à découvrir. Or, au lieu d'aborder ainsi le problème dans toute sa généralité, supposez que l'on prenne seulement une des solutions aqueuses précédemment observées, et que l'on y introduise des doses d'acide borique β, progressivement croissantes. Cela donnera une série de solutions, ayant une composition ternaire, mais dans lesquelles le rapport de l'eau à l'acide tartrique sera constant; de sorte qu'elles présenteront en réalité un même tartrate d'eau, successivement combiné avec des doses d'acide borique β, qui seront seules variables. Le problème ainsi limité deviendra donc binaire, de ternaire qu'il était dans sa généralité; et l'on aura lieu d'espérer que la série des pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r$ suivra une loi, sinon identique, du moins analogue, à celle qu'on lui a trouvée dans les tartrates d'eau à proportions variables. L'expérience a complétement confirmé cette prévision.

Ayant formé trois de ces séries, où le tartrate d'eau était différent, et ayant observé optiquement tous leurs termes, je construisis d'abord graphiquement les résultats de chacune d'elles, en prenant les proportions d'acide borique β pour abscisses, et les pouvoirs rotatoires $[\alpha]_r$ pour ordonnées. J'obtins ainsi trois lieux géométriques manifestement courbes, que je reconnus être très-exactement assimilables à des hyperboles équilatères, ayant pour asymptotes les axes des coordonnées rectangulaires $[\alpha]_r$ et β. Leur équation générale était de cette forme :

$$(3) \qquad [\alpha]_r = A_1 + \frac{B_1 \beta}{\beta + C_1}.$$

A_1, B_1, C_1, désignant trois coefficients numériques, constants pour chaque série, et différents d'une série à l'autre. Les $[\alpha]_r$ calculés par cette formule s'accordèrent avec les observations, entre des limites de différences si petites que l'on n'en pouvait répondre. (*Voyez* les *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XI, pages 82 et suivantes.)

C'était donc là, très-assurément la loi, sinon mathématique, du moins physique, du phénomène, dans l'amplitude de ses phases que l'expérience pouvait embrasser. Au premier aspect elle semblait différer de la simple relation linéaire qu'avaient présentée les tartrates d'eau pure. Mais la différence n'était qu'apparente; elle ne tenait qu'à l'inégalité de grandeur numérique du coefficient C_1, dans les deux cas considérés. En effet, toute la dissemblance des expressions (2) et (3) est produite par la variabilité du dénominateur $\beta + C_1$. Or, β représentant la proportion de l'élément variable dans la combinaison binaire, est toujours une fraction moindre que 1. Imaginez tel cas particulier, dans lequel le coefficient C_1 se trouve être fort grand comparativement à cette fraction. Alors, le second membre de l'équation (3) pourra être développé par la division, en une série rapidement convergente, qui donnera

$$(4) \qquad [\alpha]_r = A_1 + \frac{B_1\beta}{C_1} - \frac{B_1\beta}{C_1}\cdot\frac{\beta}{C_1} + \frac{B_1\beta}{C_1}\cdot\frac{B_1^2}{C_1^2}\cdots$$

Le premier terme du développement $\frac{B_1\beta}{C_1}$, exprimera la partie principale des variations de $[\alpha]_r$; les termes suivants iront toujours en diminuant de valeur à mesure qu'ils s'éloignent de celui-là, parce qu'ils ont pour facteurs les puissances croissantes du rapport fractionnaire $\frac{\beta}{C_1}$. Si leur petitesse les rend inappréciables dans les expériences comparativement à lui, on les confondra avec les incertitudes des observations; et la loi physique des $[\alpha]_r$ pa-

raîtra simplement rectiligne. C'est ce qui arrive pour les tartrates d'eau pure, comme je l'ai prouvé par les nombres mêmes. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, page 388 et snivantes.) Toutefois, dans ce cas encore, la série des $[\alpha]_r$ peut être représentée par une branche d'hyperbole équilatère, telle que la définit l'équation (3). Seulement, la portion de cette hyperbole que les expériences peuvent embrasser est si peu courbe, qu'elle se confond sensiblement avec une ligne droite dans toute l'étendue des observations. Alors il est commode pour le calcul de la borner à cette forme simple, tout en lui attribuant par la pensée, l'hyperbolique, pour conserver spéculativement à toutes les combinaisons binaires, l'unité de loi qui se trouve les embrasser.

La connaissance de cette loi suffit pour résoudre le problème général dont voici l'énoncé :

Une substance active A est associée, en doses quelconques, à deux substances inactives E, B, qui, sans l'altérer chimiquement, forment avec elle une diversité illimitée de systèmes liquides ternaires, de dosage connu. On demande d'assigner par un calcul direct, la valeur $[\alpha]_r$ du pouvoir rotatoire que la substance active exercera dans chacun de ces systèmes; en s'appuyant sur un nombre fini, et restreint, de données expérimentales, qui une fois obtenues, serviront de constantes pour toute l'infinité des cas proposés.

Pour fixer les idées, supposons que les systèmes liquides proposés, soient composés d'acide tartrique, d'acide borique, et d'eau. La méthode consiste, à les considérer successivement comme des tartrates d'eau, associés à des proportions variables d'acide borique; et comme des tartrates d'acide borique, associés à des proportions variables d'eau. Cet artifice de réduction est analogue à celui que les géomètres emploient pour étudier la configuration des surfaces courbes, en les coupant par des séries de plans parallèles, dirigées perpendiculairement l'une à l'autre.

J'ai exposé toutes les particularités de cette application, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXIX, pages 436 et suivantes. Des expériences multipliées que j'avais faites depuis beaucoup d'années, sous les conditions de dosages les plus diverses, sans qu'il m'eût été possible de découvrir aucun lien entre leurs résultats, se trouvèrent représentées avec la dernière exactitude par ce nouveau mode de calcul, dans tous leurs caprices qui m'avaient si longtemps désespéré. Les réactions simultanées des trois corps mis en présence, l'acide tartrique, l'acide borique, et l'eau, résultant de leurs affinités mutuelles, de leurs degrés de solubilité, de leurs proportions relatives, se manifestaient dans les variations du pouvoir rotatoire, avec tant d'évidence, et une fidélité si minutieuse, que les épreuves chimiques, quand elles sont praticables, ne fournissent pas d'indices plus délicats, ou plus certains.

Des faits complétement imprévus, mis en lumière par d'autres expérimentateurs, sont venus se plier à ces mêmes lois. Ainsi, quand M. Pasteur eut découvert l'acide tartrique gauche, image symétrique de l'acide tartrique droit, il reconnut que ce corps, dissous dans l'eau pure, ou chargée d'acide borique, y produit des phénomènes optiques, d'une variabilité pareille à son analogue, lesquels se trouvaient encore calculables par les formules que j'avais données. La conséquence mécanique à tirer de ces résultats était donc la même : c'est que, dans les systèmes liquides, binaires ou ternaires, formés par l'un ou l'autre acide avec des corps inactifs qui ne le décomposent pas chimiquement, toutes les molécules mises en présence, s'impressionnent mutuellement par des actions à petites distances, de manière à constituer de véritables combinaisons, en proportions indéfinies.

Plusieurs tartrates fixes m'avaient présenté des phénomènes analogues, mais moins sensibles, qui conduisaient à la même conséquence. J'avais même vu certaines prépara-

tions de tartrate d'alumine, dissoutes dans l'eau à une température constante, parcourir progressivement les phases les plus diverses de pouvoir rotatoire; jusqu'à intervertir leur sens d'action primitif, puis y revenir, selon les proportions de ce dissolvant que l'on enlevait par degrés au système mixte, ou qu'on lui restituait; ce qui n'aurait pas pu avoir lieu, si les éléments actifs du tartrate s'étaient répandus entre les molécules de l'eau, par simple dissémination (*). J'avais montré aussi que l'acide tartrique droit, mis en solution aqueuse, perd de son pouvoir rotatoire, quand on oppose l'acide sulfurique, ou l'acide chlorhydrique, à son action propre sur l'eau; et qu'on peut aussi maintenir ce pouvoir constant, à tous les degrés de dilution, en combinant les proportions du dissolvant mixte, de manière que ces actions se contrebalancent (**). Enfin, M. Pasteur a depuis prouvé que les deux tartrates de chaux droit et gauche, étant successivement dissous dans l'eau chargée d'ammoniaque, et dans l'acide chlorhydrique, y intervertissent l'un et l'autre le sens de leur pouvoir rotatoire, en sens opposés. Ces modifications démontrent donc encore, l'existence d'une action réciproque exercée entre les molécules actives et celles de leurs dissolvants inactifs, lorsqu'elles sont mises en présence dans les conditions de liberté que l'état liquide leur laisse.

Mais jusque-là, ces phénomènes, que l'on pourrait appeler des *actions de présence*, n'étaient constatés que sur des systèmes liquides, dont les acides tartriques, droit ou gauche, combinés ou libres, étaient un des ingrédients. Pour être autorisé à y voir un caractère général du mécanisme des solutions, il fallait trouver des exemples de ces mêmes réactions, dans des systèmes liquides où les principes actifs fussent d'une nature différente. C'était aussi

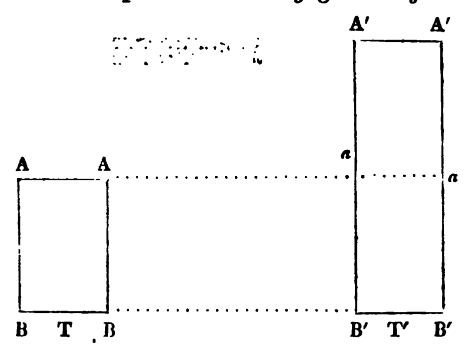
(*) *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XVI, pages 378 et suiv.
(**) *Ibid.*, pages 271 et suivantes.

pour moi un devoir de revenir sur mes premières expériences, où les substances actives m'avaient paru se répandre dans leurs dissolvants inactifs par simple dissémination; pour examiner scrupuleusement, si les effets de ces réactions mutuelles m'auraient alors échappé à cause de leur faiblesse accidentelle, n'étant pas averti de leur existence, tandis qu'ils pourraient devenir perceptibles à des méthodes d'observation plus délicates, spécialement disposées pour les saisir, et appliquées avec le soupçon de leur généralité. Tel est le double but que je me propose d'atteindre, dans la suite de ce travail.

SECONDE PARTIE.

L'impressionnabilité des substances actives, par les milieux inactifs où elles sont dissoutes, peut se constater par deux procédés différents. Le premier, est celui dont j'ai rapporté les applications, dans la partie précédente de ce Mémoire. Il consiste à déterminer expérimentalement, d'après la formule (1) de cette première partie, la valeur absolue du pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_r$, exercé par la substance active sur un même rayon simple, à une même température, pour des doses diverses d'un même dissolvant inactif. La variabilité de cette valeur, ou sa constance, fait voir si les molécules actives sont ou ne sont pas sensiblement impressionnées par les inactives mises en leur présence. Quand les valeurs ainsi obtenues des $[\alpha]_r$ présentent des différences progressives assez notables pour que l'on ne puisse pas les attribuer aux incertitudes des observations, leur construction graphique, ou l'interpolation des nombres qui les expriment, découvrent la loi physique de leurs variations dans l'amplitude des phases que l'expérience peut embrasser; ce qui achève de leur donner une certitude indubitable, en décelant le mode d'action des affinités qui les produisent.

Le second procédé a moins de portée. Mais l'application en est plus prompte, plus facile; et les indications qu'il fournit joignent, à une sûreté égale, l'avantage d'une excessive sensibilité. Comme il n'a pas encore été employé, au moins pour le but que je veux lui donner ici, je dois d'abord exposer les principes sur lesquels il se fonde, et les précautions qu'il faut prendre pour en faire un bon usage. Je m'aiderai pour cela de la *figure* ci-jointe :



§ 1.—Un tube T, dont la longueur est L, a été rempli d'un liquide S, qui possède le pouvoir rotatoire moléculaire. Ce sera, par exemple, une solution aqueuse de sucre de cannes, de l'essence de térébenthine, une solution alcoolique de camphre des laurinées. Soit a la déviation angulaire que ce liquide, dans son état actuel, imprime à un rayon r de réfrangibilité définie, à travers une épaisseur de 1 millimètre. Quand on l'observera à travers l'épaisseur L de la même solution, cette épaisseur étant exprimée aussi en millimètres, la déviation angulaire N, du même rayon, croîtra proportionnellement à L, en sorte qu'elle sera

$$N = a L.$$

Cette règle de proportionnalité ne souffre pas d'exception.

Prenez maintenant un liquide inactif S', miscible à S, et qui soit chimiquement neutre pour les éléments actifs que S contient. On demande de former, avec ces deux liquides,

un mélange tel, qu'étant observé à travers le tube T′, dont la longueur est L′, il imprime au rayon type *r*, la même déviation angulaire N.

Ce problème est facile à résoudre *si l'on suppose que les éléments actifs de* S *ne font que se répandre dans l'épaisseur totale* L′, *sans que leur pouvoir rotatoire propre soit physiquement modifié par la présence des molécules inactives,* ce qui est précisément le fait de mutuelle indifférence, que l'on veut constater ou infirmer. L'admettant donc comme vrai, admettons aussi, pour un moment, que le tube T′ soit exactement cylindrique. Alors, il faudra y introduire *d'abord,* une longueur L du liquide S, puis achever de le remplir par addition ultérieure du liquide inactif S′, que l'on y versera en quantité suffisante, quels que soient les accidents physiques de contraction ou d'expansion qui puissent s'opérer entre ces deux corps, quand ils se mêlent l'un à l'autre. Or, ce mode de formation du système mixte, peut être remplacé pratiquement par une opération qui n'exigera nullement que le tube T′ soit un cylindre exact. Pour cela, prenez une éprouvette de verre, divisée en parties de capacités égales, et introduisez-y *d'abord* une quantité arbitraire du liquide actif, remplissant *m* divisions *inférieures,* avec la précaution de n'en rien projeter sur le reste des parois. Puis, versez, avec la même précaution, le liquide inactif S′, en quantité suffisante pour que le système total, *après la mixtion opérée,* occupe, à la même température, un nombre de divisions *m′*, tel qu'on ait :

$$\frac{m'}{m} = \frac{L'}{L}; \quad \text{d'où} \quad m' = m\,\frac{L'}{L}.$$

Ce sera évidemment le mélange voulu. Car les parties de l'éprouvette ayant des capacités égales, le volume employé du liquide S, et le volume du système total, ainsi composé, équivalent à des cylindres d'égal diamètre, dont les longueurs respectives seraient proportionnelles aux nom-

bres m, m'. Il ne restera donc qu'à en remplir le tube T', et à constater l'égalité ou l'inégalité des déviations éprouvées par le rayon type r, tant à travers ce tube, qu'à travers le tube T. L'inégalité montrera que les molécules actives ont été modifiées, dans leurs propriétés optiques, par les inactives; et l'égalité prouvera que l'effet de cette réaction est nul, ou inappréciable à l'observation.

§ 2. — Pour que cette comparaison ait toute la rigueur désirable, je supposerai que les deux liquides S, $S_{,}$, et leur mélange, sont incolores. En outre, pour faire porter l'application sur les cas d'expérience les plus habituels, j'admettrai d'abord, comme condition provisoire, que les éléments actifs de S dévient les plans de polarisation des divers rayons simples, à peu près suivant la même loi de dispersion que le quartz, comme le font les sucres, la dextrine, les gommes, les huiles essentielles, et en général presque toutes les substances actives, jusqu'à présent observées. Alors, en opérant sur un faisceau polarisé, composé de lumière blanche, l'épreuve comparative pourra s'effectuer simultanément pour tous les rayons, avec autant d'évidence que de facilité. Ayant laissé pendant quelque temps les deux tubes T, T', à côté l'un de l'autre, sur la table de l'appareil pour qu'ils se mettent à une même température, on placera T dans le trajet des rayons, et l'on tournera azimutalement le prisme analyseur, jusqu'à ce que l'image extraordinaire E offre cette teinte violet-bleuâtre, que j'ai appelée *de passage*, parce qu'elle passe subitement du bleu au rouge-jaunâtre par le moindre mouvement angulaire du prisme. Quand celui-ci se trouvera amené dans cet azimut, on l'y laissera sans y toucher; et, enlevant T, on lui substituera T'. Si la teinte de E ne présente aucun changement appréciable de nuance, les deux actions sont égales dans les étroites limites de ce genre d'appréciation; et le pouvoir rotatoire du liquide S n'est pas sensiblement modifié par la dilution qu'il a subie. Si E se montre plus rouge qu'il

n'était d'abord, T' dévie moins que T; s'il se montre plus bleu, l'action rotatoire de T' surpasse celle de T. Dans ces deux cas, le liquide S est impressionné sensiblement par la présence du liquide inactif qu'on y a mêlé. Alors, on détournera doucement le prisme à gauche ou à droite pour le ramener sur la teinte de passage propre à T', puis on recommencera l'épreuve en lui substituant T. La différence de coloration de E devra être inverse. En réitérant ces alternatives, le moindre changement de nuance opéré dans E deviendra sensible; de sorte que l'on reconnaîtra ainsi, avec une délicatesse d'appréciation excessive, s'il y a égalité, ou inégalité d'action.

Le même procédé comparatif s'appliquerait encore avec autant de délicatesse et de rigueur, si la substance active que l'on étudie avait une loi de dispersion propre, notablement différente de celle du quartz, pourvu que les plans de polarisation des divers rayons simples s'y trouvassent répartis suivant le même ordre relatif, ce à quoi l'acide tartrique droit et l'acide tartrique gauche, offrent la seule exception que l'on connaisse, et seulement dans quelques-uns des liquides où on peut les dissoudre. Car, sauf ce cas unique, les déviations étant croissantes avec la réfrangibilité, quand la section principale du prisme analyseur coïncidera avec la ligne moyenne entre tous les plans de polarisation dispersés, les couleurs extrêmes du spectre, c'est-à-dire le violet et le rouge, entreront plus abondamment que toutes les autres dans l'image extraordinaire E, ce qui lui donnera une teinte mêlée de ces deux; et si l'on détourne tant soit peu le prisme de cette position, à droite ou à gauche, la nuance de E changera aussitôt, dans des sens contraires; la moitié du spectre la moins réfrangible, ou la plus réfrangible, y devenant plus abondante, tandis que l'autre moitié s'y affaiblira. Il y aura donc encore, dans tous ces cas, une *teinte de passage*, que l'on pourra prendre pour type de comparaison; d'autant plus assurément que ce

type devra se trouver identiquement le même, et au même azimut du prisme analyseur, à travers les deux tubes T, T_1, si les propriétés rotatoires de la substance active n'ont pas été modifiées par la dilution ; ce qui est précisément le point essentiel, que l'on se propose d'étudier.

§ 3. — Avant de rapporter les expériences que j'ai faites par ce procédé, avec tous les soins nécessaires pour en obtenir des résultats que l'on pût considérer comme certains, j'en exposerai tout de suite une modification, qui s'établit par les mêmes principes, qui se règle par des formules analogues, et qui s'applique également au sujet que nous devons traiter.

Voici l'énoncé du problème qu'il s'agit de résoudre. Un liquide actif S, étant observé à travers l'épaisseur L, imprime la déviation angulaire N, à un rayon polarisé, de réfrangibilité définie. On demande de le mêler à un liquide inactif S' en proportion telle, qu'il imprime au même rayon la déviation N', à travers l'épaisseur L'; *en supposant toujours que le pouvoir rotatoire propre de* S, *n'est pas modifié par la présence de* S'.

Soit a la déviation que S imprimerait au rayon type à travers l'unité d'épaisseur. D'après l'intensité de l'action attribuée à S, on devra avoir

$$N = aL;$$

d'où l'on tirera au besoin :

$$a = \frac{N}{L}.$$

Nommons alors Λ l'épaisseur de ce même liquide qui produirait la déviation N', en le prenant dans ce même état. L'expression de cette condition sera évidemment

$$N' = a\Lambda;$$

d'où l'on tirerait au besoin :

$$\Lambda = \frac{N'}{a} = L\frac{N'}{N}.$$

Maintenant, on veut que S, mêlé à S', produise cette même déviation N', à travers l'épaisseur L'. Ce problème est exactement celui que nous avons traité dans le § 1; et il se résoudra par les mêmes formules, dans lesquelles il faudra seulement remplacer L par Λ. Ainsi, pour obtenir le mélange demandé, on introduira *d'abord,* dans une éprouvette divisée, une quantité arbitraire de S, laquelle y occupera un nombre quelconque *m* de divisions inférieures. Puis on y verra le liquide S', en quantité suffisante pour que le système total, *après la mixtion opérée,* occupe un nombre de divisions *m'*, tel qu'on ait

$$m' = m\frac{L'}{\Lambda} = m\frac{NL'}{N'L}.$$

Il ne restera plus qu'à remplir totalement le tube T', avec le mélange ainsi formé (*). Si l'on donnait que N' dût être égal à N, le rapport $\frac{N}{N'}$ serait 1; Λ deviendrait égal à L, et l'on retomberait identiquement sur les expressions du § 1, parce que l'on serait revenu aux mêmes conditions.

§ 4. — La formule à laquelle nous venons de parvenir sert encore à résoudre la question suivante, qui se présente sans cesse dans les applications.

Un liquide actif S, observé à travers un tube de la longueur L, imprime la déviation N à un rayon de réfrangi-

(*) Le problème que nous venons de considérer dans ce § 3, a été le sujet d'une Note que j'ai insérée aux *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, tome XVIII, page 82. Quoique la marche du raisonnement que j'employai alors, soit un peu différente de celle que je viens de suivre, il est facile de voir que les conditions assignées pour la formation du mélange sont *numériquement* identiques à celles que nous obtenons ici. Mais le procédé de manipulation que j'indiquai pour les réaliser, supposait tacitement que le liquide actif, et le liquide inactif, se mêlent l'un l'autre, sans condensation ni expansion sensible de leurs volumes partiels. Tandis que l'on se rend tout à fait indépendant de cette supposition, en opérant comme je le dis aujourd'hui.

bilité définie. On en prend un volume m, que l'on étend dans le volume m', par l'addition d'un liquide inactif S'. L'évaluation de m' étant faite après que la mixtion est complétement opérée, on emplit de ce système mixte un tube dont la longueur est L'. On demande quelle déviation N' il imprimera au rayon type à travers cette épaisseur, en supposant que le pouvoir rotatoire propre de S, ne soit pas modifié par la présence de S'?

D'après cet énoncé, tout est connu dans notre formule, excepté N'. On aura donc :

$$N' = N\frac{m\,L'}{m'\,L}.$$

Cette formule est pratiquement très-utile, pour connaître les diverses proportions de mélange qui devront donner N' = N à travers les tubes dont on peut disposer; et pour calculer les valeurs précises des déviations, que les mélanges formés dans cette intention devront produire, quand ils auront été réalisés aussi approximativement qu'on peut le faire.

§ 5. — Pour n'avoir plus à revenir sur les préparatifs théoriques des expériences que nous devrons effectuer, je résoudrai encore ici le problème suivant :

On donne deux liquides *actifs* S', S'', tels qu'étant observés isolément, à une même température, et à travers l'unité d'épaisseur, ils impriment à un rayon type r, les déviations respectives a', a''. On les mêle ensemble, suivant des proportions connues de volume. On demande d'assigner la déviation a, que le système résultant devra imprimer au même rayon type, à travers l'unité d'épaisseur, *en supposant que les pouvoirs rotatoires propres des deux liquides, ne soient pas modifiés dans l'acte de la mixtion.*

Je prends deux éprouvettes de verre E', E'', divisées en parties de capacités égales, et les mêmes pour toutes deux. Ce seront, par exemple, des centimètres cubiques. Je transforme idéalement ces unités de volumes, en cylindres

de même base, ayant des hauteurs égales que je supposerai être de 1 millimètre, dimension que j'adopterai généralement pour unité de longueur. Ceci convenu, on verse dans l'éprouvette E', m' divisions du liquide S'; et dans E'', m'' divisions de S''; puis on vide celle-ci dans l'autre; ou, mieux encore, on verse successivement, dans l'éprouvette E', ces deux volumes m', m'', extraits de deux burettes à bec, divisées semblablement. Si le mélange ainsi réglé, s'effectuait sans contraction ni expansion, l'épaisseur du système résultant serait $m' + m''$. Or, d'après la condition d'indifférence admise, les pouvoirs rotatoires propres de ces liquides n'étant pas modifiés par la mixtion, la déviation *absolue* imprimée au rayon type, à travers leur épaisseur simultanée, quelle qu'elle puisse être, sera la somme des déviations que les mêmes masses actives lui imprimaient également lorsqu'elles étaient contenues dans les deux éprouvettes E', E'' d'un diamètre pareil. Elle sera donc *toujours* $m'a' + m''a''$. Par conséquent, si le système mixte avait pour épaisseur, la somme des épaisseurs partielles $m' + m''$, la déviation résultante qu'il produirait à travers l'unité d'épaisseur serait $\frac{m'a' + m''a''}{m' + m''}$. Mais on doit généralement admettre, qu'il occupera un nombre de divisions m, différent de $m' + m''$. Ce sera alors ce nombre m, qu'il faudra employer comme diviseur, pour obtenir la déviation a, correspondante à une épaisseur 1. Ainsi, dans le cas général, a sera donné par l'équation

$$m'a' + m''a'' = ma,$$

où l'on devra mettre pour m, l'épaisseur réelle du système total, *observée après la mixtion.*

Cette équation s'accorde complétement avec celle que j'avais donnée pour la solution du même problème, dans les *Annales de Chimie et de Physique*, de 1844, 3[e] série, tome X, page 33. Mais la forme sous laquelle je l'ai pré-

sentée ici la rend plus évidente que dans le Mémoire cité ; et la démonstration en est aussi plus directe.

Si l'on veut que la déviation résultante a soit nulle, la condition sera

$$m' a + m'' a'' = 0.$$

Elle ne peut être satisfaite alors que si les déviations a', a'', sont de signes contraires; c'est-à-dire si les deux liquides actifs S', S'', dévient le plan de polarisation du rayon type en sens opposé. Elle signifie que, dans ce cas, il faut mêler les deux liquides en proportions de volumes réciproques aux déviations qu'ils impriment, dans des tubes d'égale longueur, au rayon de réfrangibilité définie pour lequel on veut compenser leurs actions. C'est le résultat auquel j'étais théoriquement arrivé ; et il est parfaitement confirmé par l'expérience, lorsque les deux liquides actifs S, S' sont sensiblement indifférents l'un à l'autre.

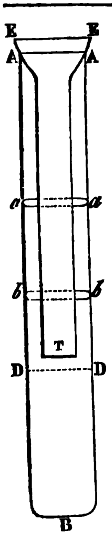
Application des formules précédentes.

§ 6. — En observant, à une température constante, des solutions aqueuses de sucre de canne, d'abord très-concentrées, puis étendues progressivement par addition d'eau, j'avais cru autrefois apercevoir qu'en passant par ces états divers, leur pouvoir rotatoire spécifique éprouvait des changements très-faibles, qui s'éteignaient rapidement par la dilution, de manière à être, tout au plus, perceptibles ou supposables, dans ses premières phases. J'avais également soupçonné des variations du même ordre dans les effets optiques des solutions de dextrine, ou de sucre de fécule, d'abord très-chargées. Cela donnait lieu de penser que dans ces cas mêmes, où l'on ne reconnaît habituellement que de simples mélanges, les molécules actives contractent avec leur dissolvant une véritable combinaison, dans laquelle leurs propriétés individuelles varient, avec les doses relatives des éléments mis en présence. Mais les procédés d'observations

que j'employais dans ces premiers temps, n'étaient pas assez sensibles, pour mettre hors de doute des particularités aussi minutieuses. C'est pourquoi, j'ai soumis de nouveau ces phénomènes à l'épreuve beaucoup plus délicate que j'ai décrite dans les §§ 1, 2. Tel est le but des expériences que je vais rapporter.

1°. *Sucre de canne et eau.*

§ 7. — La première a été faite sur un sirop de sucre de canne très-concentré qui était parfaitement incolore. J'ai pris une éprouvette de verre divisée en parties de capacités égales, dont l'ouverture, usée intérieurement à l'émeri, pouvait se clore par un bouchon en verre, qui s'y adaptait parfaitement. Après l'avoir fixée dans une situation verticale, j'y ai versé une quantité de sirop qui occupait exactement les soixante divisions inférieures, ce que je faisais avec les précautions nécessaires pour que le liquide projeté ne rejaillît pas en gouttelettes sur la portion plus élevée des parois intérieures (*). Ce nombre 60 représentait ainsi



(*) A cet effet, j'ai employé la disposition d'appareil ici annexée. AAB est l'éprouvette divisée en parties de capacités égales, dans laquelle on veut verser un volume de liquide qui atteigne la division DD. Après l'avoir assujettie dans une situation verticale, on y introduit un tube T dont l'ouverture supérieure est évasée en forme d'entonnoir un peu plus large que l'éprouvette, de manière qu'elle pose sur ses bords, quand le tube est en place. L'orifice inférieur de celui-ci doit descendre jusqu'à quelques millimètres *au-dessus* de la division DD, que l'on veut atteindre. Son diamètre intérieur doit être seulement assez large pour que l'on puisse aisément le nettoyer quand il a servi; et, en deux points de sa longueur, distant de son orifice T, il est entouré extérieurement par deux anneaux de verre plein *aa*, *bb*, qu'on y a soudés, lesquels le maintiennent éloigné des parois de l'éprouvette. On verse le liquide à travers ce tube intérieur par petites portions jusqu'à ce qu'il atteigne la division assignée DD. Les premières qui tombent au fond B de l'éprouvette font bien rejaillir quelques petites gouttes de liquide sur la surface des parois environ-

la valeur arbitraire de la lettre m, dans la formule finale du § 1. Je versai ensuite une quantité d'eau distillée telle, que le volume total du système mixte atteignît juste 180 parties, qui devaient représenter la lettre m' dans notre formule, et y rendre le rapport $\frac{m'}{m}$ égal à 3. Mais cette seconde partie de l'opération présente deux particularités physiques auxquelles il faut prendre garde. L'eau versée sur le sirop ne s'y mêle pas immédiatement. Elle surnage, comme plus légère; et le volume total m' ne doit s'évaluer définitivement *qu'après* la mixtion opérée. Or, des mesures comparatives de densité, m'avaient antérieurement appris que, dans le cas actuel, elle est accompagnée d'une contraction extrêmement petite des volumes composants. (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, page 307.) Pour tenir compte de ces deux circonstances, je fermai l'éprouvette; puis, l'inclinant progressivement, sans que la colonne liquide s'allongeât jusqu'au bouchon, je tournai

---

nantes. Mais, se trouvant dans l'espace que l'on veut remplir, elles ne causent pas d'erreur; et quand le niveau du liquide approche de l'orifice T, l'amplitude de chute devient assez courte pour que le rejet n'ait plus lieu. L'opération finie, on enlève le tube d'introduction, et l'on en substitue un autre pareil, mais plus court, à travers lequel on verse le second liquide que l'on veut ajouter au premier.

Dans la pratique, il n'est pas nécessaire d'atteindre *rigoureusement* les divisions DD, que l'on s'est assignées d'avance, ce qu'il serait toujours très-embarrassant de réaliser avec la dernière précision. Mais ce serait prendre une peine tout à fait inutile. Il suffit d'amener la surface supérieure du liquide très-proche de la division prescrite, et de noter *exactement* le point du contour où il affleure. Le calcul s'établit ensuite sur les proportions de dilution ainsi réalisées. Quand elles sont très-proches de celles qui donneraient des déviations parfaitement égales dans les tubes d'observation que l'on veut employer par alternatives, la très-petite différence d'azimut, qui s'évalue par le calcul, n'empêche pas les comparaisons de se faire avec une complète sûreté. C'est ce que l'on reconnaîtra très-évidemment par les nombres mêmes qui seront rapportés dans nos tableaux.

continûment le tube sur lui-même, pour faire tomber les portions pures du sirop dans l'eau conjointe, ce qui étant réitéré avec patience, finit par mettre toutes les parties du système dans un contact intime, et dans un état de pénétration à peu près complet. Ces opérations se faisaient à une température constante de + 5 degrés. Alors redressant l'éprouvette, je trouvai qu'il s'était opéré une faible contraction d'environ $\frac{1}{2}$ partie, que je remplaçai par quelques gouttes d'eau pure, pour avoir m' exactement égal à 180. Je laissai le système en repos jusqu'au lendemain, l'éprouvette restant bouchée; et, en le revoyant alors à cette même température de 5 degrés, je constatai que son volume n'avait plus éprouvé de changement appréciable. Ceci reconnu, je l'agitai encore fortement dans l'éprouvette même, et je lui fis subir plusieurs transvasements, pour lui donner une homogénéité rigoureuse. Cette condition étant bien assurée, je pris deux tubes d'observation T, T', de longueurs connues, fermés à leur fond par des bouchons mobiles, dont le déplacement s'opérait suivant leur axe, en parcourant une division millimétrique tracée sur leur contour; de manière que l'épaisseur comprise entre les faces intérieures des glaces terminales, pouvait être amenée à telle ou telle dimension prescrite, selon le point où les bouchons étaient arrêtés, dans l'amplitude de course que la division embrassait. Je remplis T, par une colonne L du sirop pur, que j'amenai ainsi à avoir très-précisément pour longueur 101 millimètres; et je remplis T' par une colonne du mélange à laquelle je donnai une longueur triple, c'est-à-dire 303 millimètres; ce qui faisait $\frac{L'}{L}$ égal à $\frac{m'}{m}$, comme le veut la formule du § 1. Il ne restait plus qu'à voir si les deux systèmes ainsi conditionnés, imprimaient des déviations égales, ou inégales, aux plans de polarisation des rayons lumineux de même réfrangibilité. Je leur appliquai

donc immédiatement les épreuves comparatives décrites § 2.

§ 8. — L'observation fut faite d'abord le 12 novembre, par un ciel trop sombre. Les azimuts de la teinte de passage ne s'apercevaient qu'avec des incertitudes qui embrassaient plusieurs parties du vernier de l'appareil, lequel donnait les $\frac{1}{15}$ de degré sexagésimal. Dans ces limites d'écart, les deux tubes ne présentaient pas de différence dont on pût répondre. Mais le 12 décembre, les comparaisons purent être reprises par une belle lumière : les deux tubes, que j'avais laissés, à côté l'un de l'autre sur la table de l'instrument, se trouvaient ainsi à une même température. Je les plaçai successivement sur la direction du rayon polarisé, en réitérant l'observation par alternatives, et j'obtins les résultats suivants, où les fractions de degré s'appréciaient en parties du vernier, tracé sur l'alidade qui porte le prisme analyseur :

DÉSIGNATION des tubes observés.			AZIMUT de l'image extraordinaire correspondant à la teinte de passage.	
Placé T.....		Azimut de passage de T..........	E	$+ 63^{\circ} \frac{3}{15}$ ↗
Substitué T′.	E sensiblement trop bleu.	Azimut de passage de T′..........	E′	$+ 63 \frac{5}{15}$
Replacé T...	E′ trop rouge.	Azimut de passage de T′ réobservé.	E	$+ 63 \frac{2}{15}$
Substitué T′.	E évidemment trop bleu.	Azimut de passage de T′ réobservé.	E′	$+ 63 \frac{7}{15}$

Ces quatre épreuves s'accordent à montrer que l'azimut de la teinte de passage est un peu plus grand pour T′ que pour T. Ainsi, le pouvoir rotatoire du sirop S a été sensiblement accru par la dilution.

La valeur moyenne de E′ a été $+ 63^{\circ} \frac{6}{15}$ ↗ ; celle de

E, $+63^\circ \frac{2}{15} \nearrow$. La proportion de l'accroissement a donc été $\frac{\frac{4}{15}}{63\frac{2}{15}}$, ou très-approximativement $\frac{1}{237}$. Mais la mesure est moins certaine que le fait.

Ce même symptôme d'accroissement s'était déjà montré dans les premières expériences que je fis autrefois, sur trois solutions aqueuses d'un même sucre de canne cristallisé, que j'y avais introduit en proportions pondérales diverses; 0,25; 0,50; 0,65. (*Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XIII, page 119.) En évaluant le pouvoir rotatoire absolu de la masse active, d'après les déviations du rayon rouge, observées dans ces trois cas de dosage, je l'avais trouvé progressivement un peu plus fort, quand la proportion d'eau devenait plus grande. Mais la petitesse de ces variations, et l'amplitude restreinte que leur continuité embrassait, ne permettaient pas d'affirmer, surtout alors, qu'elles ne fussent pas dues aux incertitudes des mesures de déviations. Je me bornai donc à rapporter fidèlement les nombres que j'avais obtenus, et à présenter leur concordance si prochaine, comme attestant la constance du pouvoir rotatoire, dans les limites d'erreur que les observations comportaient. On voit maintenant que ces différences, si petites qu'elles pouvaient paraître des erreurs, étaient des indices réels d'une faible variabilité, de même sens que l'indiquent les nouvelles expériences ci-dessus rapportées.

La conséquence qui résulte des unes et des autres, c'est que le sucre de canne dissous dans l'eau, exerce sur la lumière polarisée des actions moléculaires, dont l'intensité varie avec les quantités relatives de ce liquide qui sont mises en sa présence. Si petits, et à peine perceptibles, que soient ces changements, ils prouvent qu'il ne se fait pas alors un simple mélange des particules qui constituent ces deux corps. La variation de propriétés qu'éprouve un des composants, le montre actuellement soumis à une influence modificatrice qui ne peut s'exercer sans réciprocité. Le sucre

et l'eau se mettent donc ainsi dans un état de combinaison temporaire, que l'on peut appeler un saccharate d'eau liquide, à proportions variables et illimitées. Seulement, la ténuité à peine saisissable des symptômes physiques par lesquels cette combinaison se décèle, prouve l'excessive faiblesse de la réaction qui la produit.

Ayant suffisamment expliqué le dispositif de cette première expérience, je me dispenserai de le répéter pour les suivantes qui sont toutes faites de la même manière, en déterminant par des comparaisons alternatives les azimuts de passage d'une même substance active, étendue dans un même liquide inactif, puis observée à travers des tubes de longueurs sensiblement proportionnelles à son expansion. Je me bornerai donc à présenter en tableaux, les éléments déterminatifs de chaque problème, et à rapporter les résultats individuels des épreuves successives auxquels ils ont été employés. Cette exposition détaillée est absolument nécessaire, parce que la diversité d'état du ciel, à différents jours, occasionne dans les azimuts absolus de la teinte de passage des variations accidentelles, dont l'effet ne peut disparaître que par les comparaisons immédiates de ces azimuts entre eux; et ces variations, dans la plupart des cas, feraient facilement méconnaître celles qui peuvent être produites par la faible affinité des liquides mis en présence.

2°. *Essence de térébenthine* S, *et alcool* A.

L'essence avait été rectifiée trois fois sur la chaux; l'alcool était absolu. Voici les éléments des expériences :

DÉSIGNATION des tubes d'observation.	LEUR longueur en millimètres.	DÉSIGNATION du liquide introduit.	SA COMPOSITION.
T	mm 102,50	S	Essence pure.
T_1	197,95	S_1	60^p de S étendues à 116^p par addit. de A.
T_2	307,50	S_2	60^p de S étendues à 180^p par addit. de A.

Je n'avais formé d'abord que le mélange S_2, pour le comparer directement à S. D'après les principes ci-dessus établis, le rapport des déviations E_1, E_2 à E, dans le cas de simple mélange, aurait dû être tel que le donnent les expressions suivantes, où je suppose approximativement $E = -37\frac{2}{3}\nwarrow$, pour l'évaluation du très-petit terme correctif par lequel elles doivent s'écarter de l'égalité, d'après la formule du § 3 :

$$E_1 = E\,\frac{60\;\,197{,}95}{116.\,102{,}50} = E + 0^{\circ}{,}04\,;$$

$$E_2 = E\,\frac{60.\,307{,}50}{180.\,102{,}50} = E.$$

Voici maintenant les résultats des observations :

Comparaison des liquides S *et* S_2.

DATE de la comparaison.	TEMPÉRATURE centésimale.	DÉSIGNATION des tubes successivement observés.	REMARQUES.		AZIMUT DE L'IMAGE extraordinaire correspondante à la teinte de passage.
1851. Déc. 19	$+5^{\circ},0$	Placé T	....	Observé	$E = -37^{\circ}\frac{5}{15}\nwarrow$
		Substitué T_2	E trop bleu.	Rétabli.	$E_2 = -38\frac{3}{15}$
		Replacé T	E_2 trop rouge.	Rétabli.	$E = -37\frac{7}{15}$
		Substitué T_2	E trop bleu.	Rétabli.	$E_2 = -38\frac{7}{15}$
		Replacé T	E_2 trop rouge.	Rétabli.	$E = -37\frac{7}{15}$
Moyennes...	$E = -37^{\circ}\frac{6}{15}$;	$E_2 = -38^{\circ}\frac{6}{15}$;	$E_2 = -E - \frac{14}{15}1^{\circ}$.		
Déc. 21	$+7,5$	Placé T	....	Observé	$E = -38\frac{8}{15}$
		Substitué T_2	E trop bleu.	Rétabli.	$E_2 = -40\frac{11}{15}$
		Replacé T	E_2 trop rouge.	Rétabli.	$E = -38\frac{8}{15}$
		Substitué T_2	E trop bleu.	Rétabli.	$E_2 = -40\frac{10}{15}$
		Replacé T	E_2 trop rouge.	Rétabli.	$E = -38\frac{7}{15}$
Moyennes.	$E = -38^{\circ}\frac{8}{15}\nwarrow$;	$E_2 = -40^{\circ}\frac{10}{15}\nwarrow$;	$E_2 = E - 2^{\circ}\frac{5}{15}$.		

Deux choses sont ici à remarquer : premièrement, les accroissements *absolus* de E et de E_2 ; secondement, l'accroissement *relatif* de E_2, comparativement à E.

La différence des températures où les deux séries de comparaisons furent faites est beaucoup trop petite, pour avoir pu sensiblement modifier le pouvoir absolu de l'essence. Mais la diversité d'état du ciel à différents jours, change notablement les azimuts absolus de la teinte de passage. Cet azimut correspond à peu près au milieu du spectre formé par la lumière venue du ciel. Un ciel bleu, exempt de nuages, y fait prédominer les rayons les plus réfrangibles. Un ciel couvert de nuages blancs, y fait prédominer les rayons rouges, et la portion du spectre la moins réfrangible. La déviation de la teinte de passage doit donc se trouver plus grande, dans le premier cas que dans le second. C'est ce que l'on observe constamment.

Toutefois, cette cause ne semblerait pas expliquer l'excès observé de E_2 sur E, non plus que l'accroissement de cet excès dans la seconde série, comparativement à ce qu'il était dans la première. En admettant que ces deux résultats ne soient pas entièrement dus à des erreurs de préparations ou de mesures, ce qu'il me paraîtrait difficile de supposer, ils indiqueraient : 1° que l'action du système mixte S_2 est plus forte que celle de S, tandis qu'elle devrait lui être égale dans le cas d'un simple mélange ; 2° que cette action éprouve un accroissement sensible, par le contact prolongé du corps actif, avec l'inactif, dont le système mixte est composé.

Je n'avais pas d'abord soupçonné ce second phénomène ; et, dans la seule intention de confirmer le premier, je formai le système intermédiaire S_1, que j'observai le même jour, 21 décembre, immédiatement après l'avoir formé. Je trouvai ainsi, par une seule comparaison :

$$E = -38^\circ \tfrac{4}{15} \searrow; \quad E_1 = -38^\circ \tfrac{10}{15} \searrow; \quad E_1 = E - \tfrac{6}{15} . 1^\circ.$$

Cela me parut suffire, pour constater l'excès d'action du système mixte ; mais ne songeant pas alors que le temps pût l'accroître, je ne poussai pas l'expérience plus loin. Ce

soupçon m'étant venu ultérieurement à l'esprit, je m'attachai à en étudier les conséquences, avec plus de détail, dans les expériences que je vais décrire.

3°. *Essence de térébenthine* S, *avec huile d'olive* H, *blanchie par une longue exposition à la lumière dans une bouteille de verre incolore, bouchée.*

L'essence S est la même que dans l'expérience précédente; on a pris pour terme de comparaison le même tube T où elle avait été introduite à l'état pur. L'huile d'olive, qui a été exposée durant plusieurs années à la lumière, sur une fenêtre faisant face au midi, est complétement limpide, et si approximativement décolorée, qu'en la regardant à travers une épaisseur de 300 millimètres, on y aperçoit à peine une faible nuance jaunâtre. Contrairement à ce que l'on avait remarqué pour l'alcool, cette huile se mêle à l'essence avec une extrême facilité, même dans les tubes où on la verse sur celle-ci; et, après un contact qui n'a pas même besoin d'être très-prolongé, les transvasements prouvent que la mixtion des deux liquides est devenue intime. Cette réunion de circonstances est, par conséquent, très-favorable pour l'exactitude des opérations que l'on avait ici à faire. Les éléments des expériences sont exposés dans les tableaux suivants :

DÉSIGNATION des tubes d'observation.	LEUR longueur en millimètres.	DÉSIGNATION du liquide introduit.	SA COMPOSITION.
T	mm 102,50	S	Essence pure.
T_1	147,75	S_1	59^p de S étendues à 85^p par addition de H.
T_2	307,50	S_2	$60^p,5$ de S étendues à 181^p par addit. de H.
T_3	512,50	S_3	$25^p,25$ de S étendues à 126,5 par addit. de H.

Dans le cas d'un simple mélange, les déviations E, E_1, E_2, E_3, devraient avoir entre elles les relations suivantes, où je suppose approximativement $E = -38^{\circ}\frac{1}{4}$ pour cal-

culer le très-petit terme correctif par lequel elles devraient s'écarter de l'inégalité d'après la formule du § 3 :

$$E_1 = E \frac{59.147,75}{85.102,50} = E - 0^\circ,06;$$

$$E_2 = E \frac{60^p,5.307,50}{181^p,0.102,50} = E - 0^\circ,10;$$

$$E_3 = E \frac{25^p,25.512,50}{126^p,50.102,50} = E + 0^\circ,07.$$

Je n'avais formé d'abord que les deux systèmes mixtes S_1, S_2 : le premier, le 24 décembre 1851; le second, le 25. Comme la mixtion s'opère avec beaucoup de facilité, je comparai celui-ci avec l'essence pure S, immédiatement après sa formation. Les déviations de T et de T_2 ne m'offrirent alors aucune différence certaine. Je pensai que cette apparence d'égalité pouvait provenir de l'état trop obscur du ciel; en conséquence, je laissai le tube T_2 en permanence sur l'appareil, l'index azimutal restant à $- 37^\circ$ ↖ où la comparaison actuelle l'amenait; et je me proposai de reprendre ultérieurement l'observation dans des circonstances plus favorables.

Un événement bien cruel pour moi, vint y mettre obstacle du 26 au 30 décembre. Je perdis la compagne chérie à laquelle j'étais uni depuis cinquante-six ans. Lorsque la résignation m'eut rendu possible de revenir à mes études, je fis, non sans un grand effort sur moi-même, les comparaisons suivantes, le 29 janvier 1852 :

TEMPÉRATURE centésimale.	DÉSIGNATION des tubes observés.	REMARQUES.		AZIMUT de l'image extraordinaire correspondante à la teinte de passage
$+ 17^\circ,5$	T_1	Trop bleu à $- 37^\circ$.	Rétabli.	$E_2 = - 40 \frac{6}{15}$ ↖
	Substitué T_1	E_2 beaucoup trop rouge.	Rétabli.	$E_1 = - 38 \frac{6}{15}$
	Substitué T	E_1 tant soit peu trop rouge.	Rétabli.	$E = - 37 \frac{11}{15}$
	Replacé T_1	E évidemment trop bleu.	Rétabli.	$E_1 = - 38 \frac{5}{15}$
	Replacé T_2	E_1 évidemment trop bleu.	Rétabli.	$E_2 = - 40 \frac{6}{15}$

Ces comparaisons donnent en moyennes :

$$E = E - [illegible] \qquad E = E - [illegible]$$

Ainsi, dans ces deux cas, l'action du système mixte surpasse l'action propre de l'essence pure ; et l'excès croît avec la proportion de substance inactive qu'on lui associe.

De là, il paraît que l'huile et l'essence mises en présence ne forment pas simplement un mélange, mais une combinaison véritable.

Pour achever de mettre ce résultat hors de doute, je formai le système mixte S_3, le 29 janvier, et aussitôt après l'avoir obtenu, je fis les comparaisons suivantes :

DATE de la comparaison.	TEMPÉRATURE centésimale.	DÉSIGNATION des tubes successivement observés	REMARQUES.		AZIMUT de l'image extraordinaire correspondante à la teinte de passage.
1852.					
Janv. 29	$-9^{\circ},5$	T_3	L'index est resté sur -40 [illegible] ; image beaucoup trop rouge.	Rétabli	E_3 37 [illegible]
		Substitué T	E_3 sensiblement bon	Laissé.	E 37 [illegible]
		Substitué T_2	E beaucoup trop bleu	Rétabli	E_2 41 0
		Replacé T_3	E_3 beauc. trop rouge.	Rétabli.	E_3 : -37 [illegible]

Ainsi, dans les premiers moments qui ont suivi la formation du système mixte S_3, son action optique est sensiblement la même que si la substance active S n'avait fait que se disséminer parmi les molécules du liquide inactif H. Mais le pouvoir rotatoire de cette substance s'est encore accru par le temps dans le système mixte S_2, qui est beaucoup plus ancien. Je laisse T_3 sur l'appareil.

DATE de la comparaison.	TEMPÉRATURE centésimale.	DÉSIGNATION des tubes successivement observés.	REMARQUES.		AZIMUT de l'image extraordinaire correspondante à la teinte de passage
Fév. 4	$+10^{\circ},5$	T_3	L'index a été fortuitem. déplacé à $-36^{\circ}\frac{5}{15}$, image beauc. trop bleue	Rétabli.	$E_3 = -37^{\circ}\frac{10}{15}$ ↖
		Substitué T	E_3 un peu trop rouge.	Rétabli.	$E = -37\frac{6}{15}$
		Substitué T_1	E un peu trop bleu.	Rétabli.	$E_1 = -38$ o
		Substitué T_2	E_1 beaucoup trop bleu.	Rétabli.	$E_2 = -41$ o
		Replacé T_3	E_2 beaucoup trop rouge.	Rétabli	$E_3 = -37\frac{10}{15}$
		Replacé T	E_3 sensiblem. trop rouge		

De là on tire, en moyennes :

$$E_1 = E - \tfrac{5}{15}\cdot 1^{\circ} \searrow ; \quad E_2 = E - 3^{\circ}\tfrac{5}{15} \searrow ; \quad E_3 = E - \tfrac{4}{15}\cdot 1^{\circ} \searrow .$$

Ainsi, les actions des trois systèmes mixtes S_1, S_2, S_3, sont maintenant plus fortes que celle de l'essence pure S. L'accroissement de S, moindre que celui de E_2, en temps égal, concourt avec une moindre proportion de substance inactive, mise en présence de S. Le système mixte S_3 d'une formation plus récente, commence à donner aussi un symptôme d'accroissement.

DATE de la comparaison.	TEMPÉRATURE centésimale.	DÉSIGNATION des tubes successivement observés.	REMARQUES.		AZIMUT de l'image extraordinaire correspondante à la teinte de passag
Févr. 7	$+10^{\circ},3$	T_3	L'index est resté sur $-37^{\circ}\frac{10}{15}$; image un peu trop bleue.	Rétabli.	$E_3 = -37^{\circ}\frac{12}{15}$ ↖
		Substitué T	E_3 notablem. trop rouge.	Rétabli.	$E = -36\frac{9}{15}$
		Replacé T_3	E trop bleu.	Rétabli.	$E_3 = -37\frac{12}{15}$
		Substitué T	E_3 certainem. tr. rouge.		
		Substitué T_2	E_3 notablem. trop bleu.	Rétabli.	$E_2 = -40\frac{10}{15}$
		Replacé T_3	E_2 notablem. trop rouge.	Rétabli.	$E_3 = -38$ o

Donc, en moyennes :

$$E_2 = E - 4^{\circ}\tfrac{1}{15}; \qquad E_3 = E - 1^{\circ}\tfrac{4}{15}.$$

Ainsi, l'action de S_2 et celle de S_3 sont actuellement beaucoup plus fortes que celle de l'essence pure S; et cet excès a continué de croître avec le temps pour les deux systèmes. L'infériorité relative de E, comparativement à sa valeur dans les déterminations du 4 février, provient de la diversité d'état du ciel à ces deux jours.

On verra l'effet contraire se produire dans la série suivante. Mais cette circonstance, qui fait varier les azimuts absolus des teintes de passage, n'a pas d'influence sur les déterminations obtenues par différence, entre les azimuts de ces teintes, lorsqu'ils sont très-peu inégaux, comme ils le sont ici dans les comparaisons consécutives. Je laisse l'index sur — 38 degrés, et je replace T_3 sur l'appareil, en attente de comparaisons ultérieures.

DATE de la comparaison.	TEMPÉRATURE centésimale.	DÉSIGNATION des tubes successivement observés.	REMARQUES.		AZIMUT de l'image extraordinaire correspondante à la teinte de passage.
1852. Fév. 13	+ 6°	T_3	L'index sur —38°; image trop bleue.	Rétabli.	$E_3 = -40^{\circ}\frac{10}{15}$
		Substitué T	E_3 beaucoup trop rouge.	Rétabli.	$E = -38$ 0
		Replacé T_3	E trop bleu.	Rétabli.	$E_3 = -40\frac{10}{15}$
		Substitué T_2	E_3 trop bleu.	Rétabli.	$E_2 = -41\frac{12}{15}$
		Replacé T_3	E_2 trop rouge.	Rétabli.	$E_3 = -40\frac{10}{15}$

De là on tire, en moyennes :

$$E_2 = E - 3^{\circ}\tfrac{12}{15}; \qquad E_3 = E - 2^{\circ}\tfrac{10}{15}.$$

L'excès de E_2 sur E ne diffère de sa valeur précédente que dans les limites d'erreur qu'une seule comparaison comporte. L'action du système mixte S_2 paraît donc être maintenant peu éloignée du maximum qu'elle peut attein-

dre. Quant à celle du système S_3, la valeur actuelle de $E_3 - E$ montre qu'elle a continué de croître depuis le 7 février. Au reste, ici, comme dans beaucoup d'autres modifications moléculaires des milieux fluides, le progrès de ces modifications ne s'opère pas avec une constante uniformité, comme cela devrait s'observer si elles s'accomplissaient toujours simultanément, et à un degré égal, sur toutes les particules qui composent la masse totale du milieu. Il paraît qu'elles ont lieu individuellement, par des phases inégales, sur les particules qui sont plus ou moins disposées à les subir, en vertu de circonstances qui nous sont inconnues.

DATE de la comparaison.	TEMPÉRATURE centésimale.	DÉSIGNATION des tubes successivement observés.	REMARQUES.		AZIMUT de l'image extraordinaire correspondante à la teinte de passage.
1852. Fév. 19	$+ 8^{\circ},9$	T_3	L'index laissé à $-40 \frac{10}{15}$; image trop bleue.	Rétabli	$E_3 = - 42^{\circ} 0$
		Substitué T_2	E_3 trop bleu.	Rétabli.	$E_2 = - 42 \frac{8}{15}$
		Substitué T	E_2 très-rouge.	Rétabli.	$E = - 37 \frac{6}{15}$
		Replacé T_3	E beaucoup trop bleu.	Rétabli.	$E_3 = - 42 \frac{8}{15}$
		Substitué T_1	E_3 beaucoup trop rouge.	Rétabli.	$E_1 = - 38 \frac{13}{15}$
		Replacé T_3	E_1 trop bleu.	Rétabli.	$E_3 = - 42 \frac{1}{15}$

De là on tire, en moyennes :

$$E_1 = E - 1^{\circ} \tfrac{7}{15}; \qquad E_2 = E - 5^{\circ} \tfrac{1}{15}; \qquad E_3 = E - 4^{\circ} \tfrac{10}{15}.$$

L'excès de E_1 sur E sort maintenant des limites d'incertitude que les comparaisons comportent. L'action propre du système mixte S_1 est donc devenue plus forte que celle de l'essence pure S; mais la lenteur relative de son accroissement est en harmonie avec la moindre proportion relative de dissolvant inactif qui lui est associée. Dans les systèmes S_2, S_3, où cette proportion est beaucoup plus forte,

l'accroissement de l'action avec le temps est manifeste, et y a été aussi beaucoup plus rapide.

J'ai prolongé ces observations bien au delà du terme que je viens de leur assigner. Mais je me suis aperçu que ceux de ces liquides, qui étaient enfermés dans des tubes de cuivre étamé, commençaient à se verdir sensiblement par la filtration capillaire entre les surfaces de contact de leurs bouchons terminaux, qui n'étaient pas recouvertes d'étamage ; c'est pourquoi je n'ai pas voulu faire usage des déterminations obtenues après que ces symptômes d'altération s'étaient manifestés.

En se bornant aux résultats antérieurs, ils s'accordent tous pour indiquer que le pouvoir rotatoire de l'essence éprouve un accroissement très-faible, mais cependant appréciable, par sa dilution dans l'huile grasse, tandis qu'il devrait se montrer constant si elle ne faisait que s'y disséminer. Ainsi, dans ce cas encore, les molécules des deux substances ne resteraient pas indifférentes à leur présence mutuelle; et il s'établirait entre elles une véritable combinaison chimique, sans décomposition de leurs groupes propres. Toutefois, les indices de cette réaction sembleraient ne pas être sensibles immédiatement après la mixtion, même complète; comme si les molécules de diverse nature, qui se trouvaient en présence les unes des autres, avaient eu besoin d'un certain temps, pour exercer tout l'effort de leurs influences réciproques, ainsi que cela arrive dans le frottement. Quoique ce résultat soit très-concevable, au point de vue mécanique, et que les phénomènes rotatoires en fournissent déjà d'autres exemples beaucoup plus frappants, je ne le présente ici qu'avec une extrême réserve, comme un soupçon qui mériterait d'être suivi.

En résumant ces deux séries d'épreuves comparatives, qui ont été faites par des procédés d'appréciation d'une délicatesse jusqu'alors inusitée, je ferai remarquer qu'elles

ajoutent seulement à l'exercice de la faculté rotatoire un caractère chimique, dont la perception avait échappé aux anciennes investigations, sans que cette extension infirme en rien l'idée fondamentale que l'on s'était formée du phénomène, ni les usages auxquels on l'avait fait servir, comme indice d'individualités moléculaires. Ainsi, dans les premières épreuves où le sucre de canne a été mis en présence de l'eau, et dans les dernières où l'essence était successivement en contact avec l'alcool et l'huile d'olive, nous avons pu apercevoir que les molécules actives étaient sensiblement impressionnées par les inactives, au lieu d'être absolument indifférentes à leur présence, comme on l'avait cru d'abord. Mais cette réaction s'est montrée tellement faible, que les effets observables ont infiniment peu différé de ce qu'ils auraient dû être, s'il ne s'était opéré qu'une simple dissémination. De là, il suit que l'évaluation du pouvoir rotatoire absolu $[\alpha]_r$, effectuée dans cette supposition, d'après la formule (1) de la première partie, donne ici, et en général, le terme de sa valeur complète qui est indépendant de la présence du corps inactif, et qui en forme habituellement la portion la plus considérable, ou même la seule sensible. Cette interprétation est pleinement confirmée par les expressions bien plus étendues du pouvoir rotatoire que nous a découvertes l'acide tartrique, dont l'action sur ses dissolvants inactifs est beaucoup plus manifeste. Je vais maintenant rapporter d'autres expériences, dans lesquelles on verra une substance active, neutre, et très-éloignée de ce corps exceptionnel, exercer le même genre de réaction, avec une évidence indubitable, suivant des lois analogues; d'où l'on pourra conclure en toute certitude, que c'est là le point de vue général sous lequel le pouvoir rotatoire moléculaire doit être envisagé.

4°. *Camphre naturel des laurinées, dissous dans l'acide acétique, pris à des états de rectification divers.*

Le camphre des laurinées est une des premières substances actives que j'ai étudiées, mais seulement en solution alcoolique. Ne possédant alors que des procédés d'observation moins perfectionnés qu'aujourd'hui, et ne soupçonnant pas encore la possibilité d'une réaction entre des substances chimiquement neutres, j'avais présenté et calculé les déviations résultantes, comme si elles étaient dues à une simple dissémination de la substance active, dans le milieu inactif où on la dissolvait. Mais on va voir que le camphre des laurinées, mis en solution, soit dans l'alcool, soit dans l'acide acétique, forme, avec ces liquides, une véritable combinaison, dont le pouvoir rotatoire varie avec la proportion relative des éléments mis en présence, suivant des lois que l'on peut numériquement apprécier.

J'ai constaté ce fait par deux modes d'expérimentation différents : d'abord, en soumettant les déviations aux épreuves comparatives, dont j'ai exposé les règles dans les pages précédentes, ce qui n'exige que des mesures de volumes; puis, en déterminant les valeurs absolues des pouvoirs rotatoires exercés par la substance active dans des solutions où elle entrait en proportions de poids diverses, mesurées à la balance. Je rapporterai successivement les résultats obtenus par ces deux méthodes, en conservant pour la première la forme d'exposition abrégée que j'ai adoptée précédemment. Le camphre employé dans les expériences était pris dans une même masse cristallisée, purifiée par sublimation.

NUMÉROS d'ordre des expériences successives	DÉSIGNATION des tubes d'observations.	LEUR longueur en millimètres.	DÉSIGNATION du liquide introduit.	SA COMPOSITION.
I......	T	mm 99,75	S	Camphre, et acide acétique du verdet. Solution non dosée.
	T_1	197,95	S_1	53p de S, étendues à 106p par addition du même acide.
II.....	T	99,75	S	Camphre, et acide acétique, plus faible que celui du verdet.
	T_1	197,95	S_1	80p de S, étendues à 160p,5 par addition du même acide.
	T_2	449,70	S_2	61p de S_1, étendues à 151p,5 par addition du même acide.
III....	T	99,75	S	Camphre, et acide acétique très-rectifié. Solution presque saturée.
	T_1	197,95	S_1	71p de S, étendues à 142p par addition de ce même acide.
	T_2	449,70	S_2	35p de S, étendues à 157p par addition du même acide.

Maintenant je prends pour la déviation E de la teinte de passage, à travers le tube T, celle qui a été réellement observée dans chaque série d'expériences; et, avec cette valeur, je calcule d'après la formule du § 3, les déviations E_1, E_2, qui devraient s'observer à travers les tubes T_1, T_2, si la substance active ne faisait que se disséminer dans le liquide inactif, sans qu'il s'opérât de réaction entre eux.

NUMÉROS d'ordre des expériences.	DÉVIATIONS SUCCESSIVES E_1, E_2 théoriquement conclues de la primitive E.	DÉVIATIONS correspondantes de la teinte de passage effectivement observées.	TEMPÉRATURE centésimale de l'observation.
I.	E	$E = + 25^{\circ},0$	$+ 10^{\circ},5$
	$E_1 = E \frac{53}{106} \cdot \frac{197,95}{99,75} = E - 0^{\circ},19$	$E_1 = + 22,0$	$+ 10,5$
II.	E	$E = + 17,0$	$+ 12,0$
	$E_1 = E \frac{80}{160,5} \frac{197,95}{99,75} = E - 0^{\circ},18$	$E_1 = + 15,5$	
	$E_2 = E_1 \frac{61}{151,5} \frac{449,70}{197,95} = E_1 - 1^{\circ},32$	$E_2 = + 14,0$	
III.	E	$E = + 31,5$	$+ 10,0$
	$E_1 = E \frac{71}{142} \cdot \frac{197,95}{99,75} = E - 0^{\circ},24$	$E_1 = + 28,4$	
	$E_2 = E \frac{35}{157} \frac{449,7}{99,75} = E + 0^{\circ},16$	$E_2 = + 28,0$	

Ces trois séries d'expériences s'accordent pour établir trois faits essentiels à constater. Le premier, c'est que le pouvoir rotatoire propre du camphre décroît, lorsqu'on augmente la proportion de l'acide dans lequel on le dissout. Cela se voit, en comparant les valeurs observées des E_1, à ce qu'elles auraient dû être si ce pouvoir fût demeuré invariable. Ainsi, dans la première série, E_1 aurait dû être égal à $25^{\circ} - 0^{\circ},19$, ou $24^{\circ},81$; l'observation ne donne que 22 degrés. Dans la deuxième série, E_1 aurait dû être $17^{\circ} - 0^{\circ},18$, ou $16^{\circ},82$; l'observation ne donne que $15^{\circ},5$. Enfin, dans la troisième série, E_1 aurait dû être $31^{\circ},5 - 0^{\circ},24$ ou $31^{\circ},26$; l'observation ne donne que $28^{\circ},4$. Le second fait, c'est que la variabilité du pouvoir rotatoire diminue à mesure que la dilution augmente. Car, si l'on forme les différences $E - E_1$, $E_1 - E_2$ résultantes de l'observation, et qu'on les compare respectivement à leurs analogues calcu-

lées, les premières s'en écarteront beaucoup plus que les dernières. Le troisième fait, c'est que les valeurs absolues de ces différences s'accroissent avec le degré de rectification de l'acide; étant moindres dans la deuxième série, où l'acide était très-faible, que dans la première et dans la dernière, où il était fort. Tous ces résultats concourent à prouver que les particules du camphre ne se disséminent point parmi celles de l'acide, comme dans un milieu indifférent; mais qu'elles entrent en combinaison avec elles, de manière à constituer des molécules mixtes, douées d'un pouvoir rotatoire spécifiquement moindre que celui du camphre pur.

Pour ne laisser aucun doute sur cette conséquence, j'ai fait une troisième série d'expériences, où j'ai déterminé les valeurs absolues du pouvoir rotatoire du même camphre, dissous dans des proportions diverses d'un même acide acétique, rectifié autant qu'il peut l'être en restant liquide. Je m'étais préalablement assuré que cet acide n'exerce pas lui-même le pouvoir rotatoire. Car, l'ayant observé à travers une épaisseur de $500^{mm},5$, il n'a pas produit la moindre altération appréciable dans l'identité des teintes de passage d'une plaque de cristal de roche à deux rotations, de la qualité la plus sensible. Tous les éléments de ces expériences et leurs résultats sont contenus dans le tableau suivant :

		PREMIÈRE expérience.	DEUXIÈME expérience.	TROISIÈME expérience.
'roportion de camphre dans l'unité de poids de la solution.	ε	0,555062	0,395831	0,162597
'roportion d'acide acétique..........	e	0,444939	0,604169	0,837403
)ensité de la solution, celle de l'eau étant 1........................	δ	1,009291	1,026697	1,049081
'empérat. centésimale de l'observation.	t	+ 11°	+ 10°	+ 11°,5
,ongueur du tube d'observation en millimètres........................	l	mm 197,95	mm 299,10	mm 500,5
)éviation de la teinte de passage observée à l'œil nu....................	α_j	+ 60°,5	+ 60°,5	+38°,66
)éviation observée à travers le verre rouge	α_r	+ 40°,15	+ 41°,125	+ 26°,140
lapport de dispersion en 30es........	$\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$	$\frac{19,91}{30}$	$\frac{20,39}{30}$	$\frac{20,28}{30}$
'ouvoir rotatoire absolu du camphre dans la solution, calculé pour l'épaisseur de 100 millimètres.... $[\alpha]_r = \frac{\alpha_r}{l\varepsilon\delta}$		+36°,2051	+33°,8328	+30°,6180
lapport en poids du camphre à l'acide	$\frac{\varepsilon}{e}$	1,24750	0,655165	0,194168

On voit ici que les valeurs du pouvoir rotatoire, exercées par un même poids de camphre, à travers l'unité d'épaisseur, décroissent progressivement à mesure que la proportion e de l'acide augmente; et la quantité de leur affaiblissement, dans les trois solutions, est beaucoup trop forte pour qu'on puisse l'attribuer à des erreurs d'expérience. C'est ce que la méthode des observations comparatives nous avait déjà découvert. Mais les déterminations absolues que contient notre tableau, rendent ce résultat plus irrécusable encore, en nous permettant de constater sa loi phénoménale. En effet, si l'on construit graphiquement le lieu des $[\alpha]_r$, en prenant les e pour abscisses, on trouve qu'il est sensiblement rectiligne. De sorte que, dans l'amplitude de dosage embrassé par nos trois expériences, les valeurs de $[\alpha]_r$ doi-

vent pouvoir se représenter par une expression de la forme

$$[\alpha]_r = A + Be,$$

A et B étant deux constantes, dont la seconde sera négative. Le calcul numérique confirme parfaitement cette induction. En effet, si l'on détermine les valeurs de A et de B, par la condition de satisfaire aux deux expériences extrêmes, on obtient

$A = +42^\circ,5391$ et $B = -14^\circ,2357$ $\log B = 1,1533789 -$

Ces valeurs étant connues; si l'on applique l'expression de $[\alpha]_r$ à l'expérience intermédiaire, en prenant

$$e = 0,604169,$$

on trouve

$$[\alpha]_r = +33^\circ,938,$$

tandis que l'observation a donné

$$[a]_r = +33^\circ,833.$$

La différence $0^\circ,1$ est d'un ordre de petitesse dont il est impossible de répondre dans une observation isolée. Ainsi, lorsque le camphre des laurinées est dissous dans l'acide acétique, son pouvoir rotatoire propre décroît proportionnellement à la quantité relative d'acide qui est mise en sa présence. Ce mode de variation par simple proportionnalité positive ou négative, est le seul que l'on puisse saisir dans la presque universalité des cas où le pouvoir rotatoire des substances actives se montre sensiblement inégal, à divers degrés de dilution, dans un même dissolvant. Mais, sans doute, il ne faut pas considérer cette loi comme physiquement rigoureuse; il n'y faut voir que les deux premiers termes du développement de la fonction complexe, qui donnerait l'expression exacte de $[\alpha]_r$ en e, dans les solutions binaires. C'est ce que j'avais établi depuis longtemps pour celles dont l'acide tartrique est un des éléments constitutifs (1). Le résultat que nous présente ici le camphre dissous dans l'acide acétique est tout pareil, et doit s'interpréter avec la même généralité.

(1) *Annales de Chimie et de Phys.*, 3e série, t. XXXVIII, p. 223 et suiv.

Un autre fait remarquable que notre tableau met en évidence, c'est la faiblesse du rapport de dispersion dans ces solutions camphoro-acétiques, lequel se trouve différer peu de $\frac{20}{30}$, au lieu d'atteindre $\frac{23}{30}$, comme dans le quartz, l'essence de térébenthine et les solutions saccharines. Cette même particularité va se représenter tout à l'heure dans les solutions alcooliques de camphre, et nous en ferons ultérieurement de curieuses applications.

5°. *Camphre naturel des laurinées, dissous à doses diverses dans l'alcool absolu.*

Je n'ai fait qu'un seul essai par la méthode des observations comparatives, voyant qu'un plus grand nombre aurait été superflu, puisque celui-là mettait déjà dans une entière évidence le fait que je voulais constater. Je rapporterai d'abord les éléments et les résultats de cette première épreuve :

DÉSIGNATION des tubes d'observation	LEUR longueur en millimètres.	DÉSIGNATION du liquide introduit.	SA COMPOSITION.
T	299,10 mm	S	Camphre, et alcool absolu en quantité un peu plus que suffisante pour ne pas précipiter.
T_1	500,50	S_1	131p de S, étendues à 221p par addition du même alcool.

DÉVIATION E_1 théoriquement conclue de la primitive E dans l'hypothèse d'une simple dissémination.	DÉVIATION correspondante de la teinte de passage effectivement observée.	TEMPÉRATURE centésimale de l'observation.
E	+ 58°,5	+ 10°,0
$E_1 = E\frac{131}{221}\cdot\frac{500,5}{299,10} = E - 0°,474$	+ 55,5	+ 11°,5

La conséquence qui résulte de ces comparaisons est évidente. Si le camphre n'avait fait que se répandre dans l'al-

cool comme dans un espace indifférent, la déviation E_1 aurait dû être $+58°,5 - 0°,47$ ou 58,03; l'observation n'a donné que 55°,5. Ainsi, dans l'acte de la dissolution, le camphre entre en combinaison avec l'alcool; car la différence trouvée ici est trop forte pour qu'on puisse l'attribuer à des erreurs d'expérience. On voit en outre que, dans les solutions alcooliques, comme dans les acétiques, le pouvoir rotatoire du camphre s'affaiblit par la dilution. Ayant constaté ce fait, j'ai procédé immédiatement à des déterminations absolues, d'où l'on pût conclure la loi du phénomène. Le tableau qui suit en contient les éléments et les résultats:

		PREMIÈRE expérience.	DEUXIÈME expérience.	TROISIÈME expérience.
Proportion de camphre dans l'unité de poids de chaque solution........	ε	0,4182939	0,188324	0,195722
Proportion d'alcool absolu dans l'unité de poids de chaque solution........	e	0,5217061	0,81167	0,804278
Densité de la solution, celle de l'eau distillée étant 1..................	δ	0,864646	0,826784	0,828836
Température centésimale.............	t	+ 14°	+ 13°	+ 14°
Longueur du tube d'observation en millimètres..........................	l	299,10 mm	500,5 mm	516 mm
Déviation de la teinte de passage observée à l'œil nu	α_j	+ 59°,5 ↗	+ 40°,5 ↗	+ 43° ↗
Déviation observée à travers le verre rouge.......	α_r	+ 40°,333 ↗	27 conclu.	28°,66
Rapport de dispersion en 30es..... .	$\frac{\alpha r}{\alpha_j}$	$\frac{20,33}{30}$	$\frac{20}{30}$	$\frac{19,998}{30}$
Pouvoir rotatoire absolu du camphre dans la solution, calculé pour l'épaisseur de 100 millimètres....	$[\alpha]_r = \frac{\alpha_r}{l \varepsilon \delta}$	+ 37°,2845	34°,6467	34°,238
Rapport en poids du camphre à l'alcool.	$\frac{\varepsilon}{e}$	0,71908	0,232070 (*)	0,24335

(*) L'expérience a été incomplète. Le liquide s'échappait du tube par les obturateurs, et l'on n'a pu saisir que la teinte de passage par une observation rapide. J'avais considéré l'opération comme perdue, et c'est pour cela que je refis la troisième expérience dans des conditions de dosage à peu près pareilles. Toutefois je me suis décidé à rapporter les résultats de cette expérience imparfaite, comme attestant encore le décroissement du pouvoir rotatoire, quoiqu'ils ne soient pas assez sûrs pour être employés à en établir la loi.

Les deux dernières expériences diffèrent trop peu en dosage pour que l'on pût employer leurs résultats comme distincts. En outre, dans la première de celles-ci, la deuxième du tableau, la mesure des déviations avait été interrompue par un accident, qui avait laissé à peine le temps de saisir l'azimut de la teinte du passage avant que le liquide s'échappât; de sorte qu'on n'a pu qu'en conclure α_r, en admettant pour le rapport de dispersion $\frac{23}{30}$, ce qui doit s'écarter très-peu de la vérité, comme les autres déterminations le montrent. C'est même pour suppléer à cette expérience incomplète, que la troisième a été faite avec un dosage à peu près pareil. Toutefois, ces deux-ci comparées à la première se confirment mutuellement pour prouver que, dans les solutions alcooliques, comme dans les acétiques, le pouvoir rotatoire du camphe décroît à mesure que la dilution augmente, ainsi que les déterminations comparatives nous l'avaient déjà montré. Si l'on veut comparer la rapidité du décroissement, on n'a qu'à admettre la supposition très-probable, qu'ici encore, il est proportionnel aux quantités relatives du dissolvant; de sorte que les $[\alpha]_r$ doivent être sensiblement représentés par la relation linéaire :

$$[\alpha]_r = A + Be,$$

A et B étant deux constantes. Alors, la première et la troisième expériences qui sont complètes, suffiront pour déterminer ces deux inconnues; et l'on trouvera ainsi

$$A = +45°,2467; \quad B = -13°,6877; \quad \log B = 1,1363307-$$

La constante A serait ainsi un peu plus forte, et la constante B à peine plus faible que dans les solutions acétiques, en conservant toutes deux le même signe que dans celles-là. Mais la dissemblance des coefficients A, B, pourrait bien, en réalité, devoir se répartir entre eux, un peu autrement que nos deux solutions alcooliques ne l'indiquent. Les solutions acétiques offraient des conditions relativement bien plus favorables, pour déterminer la loi du développement des $[\alpha]_r$, par la plus grande proportion de *camphre, qu'elles* pouvaient contenir; et la concordance

de leurs résultats fortifie la confiance que cette circonstance devait inspirer. On verra, dans un Mémoire ultérieur, que cette présomption se justifie, dans les applications où nous aurons lieu de les suivre.

Ces expériences avaient été faites dans le mois d'avril 1849. En les rédigeant aujourd'hui, j'ai voulu les compléter par une détermination intermédiaire entre les limites de dosage qu'elles embrassent. Mais les conditions dans lesquelles je pus l'effectuer se trouvaient fort différentes des premières. Nous étions au 15 août 1852, et la température était bien plus haute qu'alors : 22°,5 au lieu de 14. En outre, j'avais bien encore une abondante provision du même camphre; mais il ne me restait plus rien de l'échantillon d'alcool dont j'avais fait usage, et je fus obligé de le renouveler. Or, quoique je l'ai demandé absolument privé d'eau comme le premier, je ne puis répondre qu'il ait été identiquement pareil; de sorte que, par ces deux circonstances, la nouvelle expérience n'a pas été aussi exactement comparable aux premières que je l'aurais désiré. Quoi qu'il en puisse être, voici le tableau des données et des résultats :

	EXPÉRIENCE.
Proportion de camphre dans l'unité de poids de la solution . . . . ε	0,255523
Proportion d'alcool dans chaque unité de poids de la solution . . . . e	0,744477
Densité de la solution, celle de l'eau distillée étant 1. δ	0,83258
Température centésimale . . . . t	+ 22°,5
Longueur du tube d'observation en millimètres l	299mm,10
Déviation de la teinte de passage observée à l'œil nu. α_j	+ 33°
Déviation à travers le verre rouge . . . . α_r	+ 21°,85
Rapport de dispersion en 30es . . . . $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$	$\frac{19,87}{30}$
Pouvoir rotatoire absolu du camphre dans la solution calculée . . . . $[\alpha]_r = \frac{\alpha_r}{l\varepsilon\delta}$	+ 34°,339
Rapport en poids du camphre à l'alcool . . . . $\frac{\varepsilon}{e}$	0,34322

La valeur obtenue ici pour $[\alpha]_r$ est un peu moindre que ne la donnerait la formule déduite des premières expériences. Car, d'après cette formule, elle devrait être égale à $+35^\circ,057$ pour la valeur actuelle de e. Mais, indépendamment des circonstances matérielles qui s'opposent à ce que les résultats puissent être rigoureusement comparés, l'écart $0^\circ,718$ s'affaiblit beaucoup, quand on le reporte sur l'observation même de la déviation α_r. En effet, celle-ci, d'après la formule, devrait avoir pour expression

$$\alpha_r = l\varepsilon\delta[\alpha]_r = +22^\circ,315,$$

en faisant $[\alpha]_r$ égal à $+35^\circ,057$. Or, l'observation ayant donné $+21^\circ,85$, la différence se réduit à $0^\circ,465$, quantité dont on peut difficilement répondre. Au reste, il suffit pour notre but que cette expérience s'accorde avec les précédentes dans le fait principal, qui est l'affaiblissement du pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$ par la dilution.

Ici encore, comme dans les solutions acétiques, on trouve le rapport de dispersion peu différent de $\frac{20}{30}$, notablement moindre que dans l'essence de térébenthine et dans le quartz. Ce fait, combiné avec l'opposition de sens que présentent les pouvoirs rotatoires de l'essence et du camphre, m'a servi pour composer avec ces deux corps des systèmes mixtes, qui impriment à la lumière polarisée, des déviations considérables, presque exemptes de dispersion. Mais je réserve l'exposition de ces singuliers résultats pour un Mémoire séparé, qui suivra de près celui-ci. Seulement, pour me conserver le droit de les présenter comme m'étant propres, je rappellerai que c'est d'après les proportions indiquées par moi, que MM. Desains et de la Provostaye ont constaté l'achromatisme presque exact d'un système pareil, pour les rayons calorifiques, ainsi que ces habiles expérimentateurs se sont plu à le reconnaître en publiant leur travail. *Voyez* les *Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, pour le 2e semestre de l'année 1850, t. XXXI, p. 621.

Dans un Mémoire que je présentai, il y a vingt ans, à l'Académie des Sciences, et qui est inséré au tome XIII de sa collection, j'ai rapporté la première, et la seule détermination que je fis alors, du pouvoir rotatoire du camphre des laurinées. Les éléments, fournis par l'expérience, tels que je les ai consignés à la page 147, étaient :

$$\varepsilon = 0,37117;$$
$$e = 0,62883;$$
$$\delta = 0,87221;$$
$$l = 152^{mm};$$
$$\alpha_r = +17°,5611$$

La température à laquelle l'observation optique fut faite n'est pas mentionnée, son influence sur ce genre de phénomène n'ayant pas encore été reconnue. Tout imparfaite que cette expérience pût être, à cause du peu de longueur du tube que j'employais dans ces premières études, n'ayant en vue que de constater des faits isolés, il ne sera pas inutile de voir jusqu'à quel point la déviation α_r, observée alors, se rapproche ou s'éloigne de la formule générale à laquelle nous venons d'être conduits, par une pratique plus avancée. Partant donc de la valeur assignée à e, je calcule d'abord, par cette formule, la valeur correspondante de $[\alpha]_r$, que je trouve être

$$[\alpha]_r = +45°,2467 - 8°,6074 = +36°,6393;$$

d'où je déduis

$$\alpha_r = [\alpha]_r\, l\varepsilon\delta = +18°,1124.$$

L'excès du calcul sur l'observation est donc seulement

$$+0°,5513.$$

On ne saurait dire de quel côté est l'erreur, ni même si elle est réelle ou apparente, ignorant la température à laquelle l'observation a été faite, ainsi que la qualité de l'alcool employé. Mais, du moins, la petitesse de l'écart prouve que ces anciennes déterminations étaient déjà suffisamment

exactes pour un simple but d'exploration, le seul que l'on pût se proposer dans ces premiers temps.

Il serait à désirer que l'on fît des expériences analogues sur le camphre artificiel d'essence de térébenthine, et sur le camphre naturel des labiées, qui tous deux exercent le pouvoir rotatoire dans un sens contraire à celui des laurinées. Ce serait un des exercices les plus utiles auxquels pussent se livrer les observateurs qui voudraient étudier les lois des variations du pouvoir rotatoire; lois si importantes aujourd'hui à constater et à suivre, en vue des indications chimiques qu'elles peuvent fournir.

6°. *Acide camphorique hydraté, en solution dans l'alcool absolu* (1).

Pour compléter ces études sur le pouvoir rotatoire du camphre, il était intéressant de les étendre à l'acide camphorique, dans lequel M. Bouchardat a, depuis longtemps, fait connaître l'existence de cette faculté. Tel a été le sujet des expériences suivantes.

L'acide dont j'ai fait usage avait été préparé avec beaucoup de soin par M. Soubeiran. Quand on le dissolvait dans l'alcool absolu, il abandonnait une très-faible quantité d'une poudre blanche que j'ai séparée par le filtrage, puis lavée complétement à l'alcool, et enfin pesée; de sorte qu'en la déduisant de la masse totale mise en expérience, j'ai connu isolément le poids de la portion soluble qui entrait dans les liquides dont j'observais l'action rotatoire. Les résultats que j'ai obtenus sont rassemblés dans le tableau suivant:

---

(1) Cette feuille était déjà tout imprimée, quand j'ai retrouvé dans mes manuscrits, une expérience analogue que j'avais faite sur l'acide camphorique dissous dans l'acide acétique. Les éléments de l'observation étaient :

$$\varepsilon = 0,131864;\quad e = 0,868136;\quad \delta = 1,07615;\quad l = 299^{\text{mm}},10.$$

On a trouvé :

$$\alpha_r = +16°,12;\quad \alpha_j = +21°,0;\quad \text{conséquemment}\ \frac{\alpha_r}{\alpha_j} = \frac{23,03}{30}$$

et par suite : $[\alpha]_r = +37°,979$; sensiblement, comme dans l'alcool.

		PREMIÈRE expérience.	SECONDE expérience.
Proportion d'acide camphorique dans l'unité de poids de la solution.....	ε	0,2130364	La même.
Proportion d'alcool dans l'unité de poids de la solution............	e	0,7869645	La même.
Densité de la solution, celle de l'eau distillée étant 1..................	δ	0,859143	La même.
Température centésimale..........	t	+ 23°	+ 24°
Longueur du tube d'observation en millimètres......................	l	511,00 mm	299,10 mm
Déviation de la teinte de passage observée à l'œil nu................	α_j	+ 48°,5 ↗	+ 28° ↗
Déviation observée à travers le verre rouge..........................	α_r	36°,4 ↗	+ 21°,12 ↗
Rapport de dispersion en 30es... ..	$\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$	$\frac{22,52}{30}$	$\frac{22,63}{30}$
Pouvoir rotatoire absolu de l'acide pour l'épaisseur de 100mm. $[\alpha]_r = \frac{\alpha_r}{l \varepsilon \delta}$		+ 38°,919 ↗	+ 38°,579 ↗
Rapport en poids de l'ac. à l'alcool..	$\frac{\varepsilon}{e}$	0,270707	0,270707

En comparant les valeurs de $[\alpha]_r$ à celles qui leur correspondent dans les solutions alcooliques de camphre, lesquelles sont consignées page 308, on voit qu'elles sont notablement plus fortes encore, pour des dosages pareils. Ainsi, quand le camphre des laurinées s'unit à l'oxygène et à l'eau pour former l'acide camphorique hydraté, le groupe moléculaire résultant de cette combinaison étant dissous dans l'alcool absolu, exerce, à poids égal, sur le rayon rouge, une action rotatoire plus forte que le camphre seul, en solution alcoolique. En outre, cette action, quoique de même sens que celle du camphre, disperse les plans de polarisation des rayons de diverse réfrangibilité, suivant une loi à peine différente du quartz, où l'on ne retrouve plus la spécialité que le camphre présentait. Car le rapport de dispersion $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$ diffère à peine de $\frac{23}{30}$, qui est sa valeur dans le quartz.

Il restait à examiner si le pouvoir rotatoire de l'acide camphorique se montrerait, comme celui du camphre, sensiblement variable avec la proportion d'alcool dans lequel on le dissout. Pour cela, j'ai pris 110 parties en volume de la solution ici étudiée, et je les ai étendues à 165, par addition du même alcool; puis j'ai mesuré les déviations E_1 que ce nouveau système imprimait à la teinte de passage et au rayon rouge, à travers une épaisseur de $449^{mm},7$. Si on le suppose formé par simple mélange, et que l'on calcule les valeurs de E_1 dans cette hypothèse, d'après les données contenues dans la deuxième ligne de notre tableau, on aura

Pour la déviation de la teinte de passage :

$$E_1 = E \frac{110}{165} \cdot \frac{449,7}{299,1} = E + 0^\circ,066 = + 28^\circ,07;$$

Pour celle du rayon rouge :

$$E_1 = E \frac{110}{165} \cdot \frac{449,7}{299,1} = E + 0^\circ,049 = 21^\circ,17.$$

L'observation a donné la première de ces déviations égale à $+ 28^\circ,5$; la seconde égale à $+ 21^\circ,58$, toutes deux un peu plus fortes que les valeurs calculées. Mais de pareilles différences, qui ne s'élèvent même pas à $\frac{1}{2}$ degré, ne peuvent pas être assurées par une seule expérience. On en peut seulement conclure avec certitude que si, comme cela est présumable, l'acide camphorique et l'alcool ne restent pas chimiquement indifférents l'un à l'autre quand on les met en présence, les indices optiques de cette réaction mutuelle sont beaucoup moins manifestes que ceux qu'on observe quand le camphre est dissous dans l'alcool à l'état isolé.

Conclusions.

Les expériences rassemblées dans ce Mémoire montrent que la variabilité des pouvoirs rotatoires pour des dosages divers, d'abord manifestée par l'acide tartrique, ne lui est

pas spéciale, et qu'elle constitue la règle générale de ces phénomènes. On a vu aussi que cette variabilité est produite par l'action réciproque qui s'exerce entre les molécules des substances actives et les molécules inactives de leurs dissolvants, quand elles se trouvent mises en présence les unes des autres, dans l'état de liberté que l'état liquide leur laisse. Enfin, la délicatesse des procédés que nous avons dû mettre en œuvre pour établir cette généralisation, explique, et fait clairement comprendre, comment un caractère si essentiel des propriétés rotatoires, a pu échapper aux premières études expérimentales que l'on en avait faites. Cela tient à deux causes : d'abord, à la petitesse absolue de leurs variations dans l'amplitude de développement où l'on peut, en général, les suivre; puis, à la loi même qui les exprime, laquelle ne les rend facilement saisissables que dans les liquides mixtes très-chargés du principe actif, condition que le défaut de solubilité de la substance active permet rarement de remplir. Pour se convaincre de cette dernière particularité, il faut se rappeler que, dans tous les systèmes liquides de composition binaire, où la variabilité du pouvoir rotatoire peut être aperçue, on la trouve liée, par un rapport plus ou moins complexe, avec la quantité relative e du dissolvant inactif; de telle sorte que sa partie principale, et le plus souvent la seule qui soit perceptible, se montre proportionnelle à cette quantité. D'après cela, dans ces cas binaires, l'expression générale du pouvoir rotatoire $[\alpha]_r$ doit analytiquement se concevoir, comme étant une certaine fonction inconnue de e, dont la forme, identique ou non identique pour les systèmes de différente nature, est toujours telle, qu'elle est développable en une série convergente, ordonnée suivant les puissances ascendantes de e. Ceci reconnu, prenons seulement les deux premiers termes de ce développement idéal, qui en composeront la partie la plus sensible; et nous aurons généralement pour expression approchée du pouvoir rotatoire, dans les systèmes bi-

naires :

$$[\alpha]_r = A + Be;$$

A et B désignant deux coefficients numériques, indépendants des conditions de dosage de chaque système, mais dont les valeurs varieront avec la nature des substances qui le composent, et, communément, avec la température à laquelle on l'observera.

Maintenant, concevons qu'un expérimentateur étudiant un de ces systèmes, y ait déterminé, par observation, les valeurs de $[\alpha]_r$, $[\alpha]'_r$ du pouvoir rotatoire de la substance active, pour deux proportions e, e', d'un même dissolvant inactif. S'il veut comparer ces valeurs l'une à l'autre pour constater leur variabilité, l'expression théorique de leur différence sera

$$[\alpha]'_r - [\alpha]_r = B(e' - e).$$

Or, les variables e, e', sont toujours des fractions moindres que l'unité; et, à mesure qu'elles approchent de cette limite, leurs différences $e' - e$ deviennent de plus en plus petites pour un accroissement égal du dissolvant; ce qui rapproche graduellement les pouvoirs rotatoires de l'égalité à mesure que la dilution augmente. Concevons, par exemple, qu'un même poids p de la substance active, ait été successivement associé à des poids croissants E, E', d'un même dissolvant; les proportions relatives des deux principes constituants de chaque solution seront :

Dans la première... $\varepsilon = \dfrac{P}{P + E}$; $e = 1 - \varepsilon$;

Dans la seconde.... $\varepsilon' = \dfrac{P}{P + E'}$; $e' = 1 - \varepsilon'$;

Conséquemment .. $e' - e = \varepsilon - \varepsilon' = \dfrac{P}{P + E} - \dfrac{P'}{P + E'}$.

Pour prendre un cas simple, faisons croître les poids E, E', par différences constantes, toutes égales au poids constant P de la substance active; et faisons porter la compa-

raison sur deux termes consécutifs de la série de solutions qui en résultera. Alors, si E est un certain multiple nPdeP, E′ sera $(n+1)p$; ce qui donnera

$$e' - e = \frac{1}{n+1} - \frac{1}{n+2} = \frac{1}{(n+1)(n+2)}.$$

Faites successivement le nombre n égal à 1, 2, 3, 4,.., ce qui compose la suite des valeurs possibles de e; le facteur $e' - e$ deviendra progressivement :

$$\frac{1}{6},\ \frac{1}{12},\ \frac{1}{20},\ \frac{1}{30},\ \frac{1}{42},\ldots ;$$

de sorte que, si le défaut de solubilité de la substance active ne permet pas de réaliser ses premières valeurs, le produit B $(e' - e)$ s'affaiblira tellement, qu'il se confondra avec les incertitudes des observations; et alors les pouvoirs rotatoires paraîtront constants, surtout si l'on n'a pas encore eu l'occasion de reconnaître, en fait général, qu'ils doivent varier. C'est ce qui m'est arrivé dans mes premières expériences; et on le concevra facilement, par les soins que j'ai dû prendre aujourd'hui même, pour découvrir les indices perceptibles de leur variabilité dans quelques-uns des systèmes mixtes que j'avais observés alors, avec des appareils moins perfectionnés. Si l'acide tartrique en solution aqueuse nous a fait apercevoir ce phénomène, nous le devons à deux circonstances : premièrement à la petitesse du coefficient qui exprime la portion constante de son pouvoir rotatoire, tandis que le coefficient de la partie variable est fort considérable, ce qui le rend presque seul sensible dans les observations; secondement, à la grande solubilité de cet acide qui, aux températures ordinaires de l'été, peut se dissoudre dans un poids d'eau moindre que le sien, ce qui permet de le suivre dans les phases de dosage où la variabilité de son pouvoir rotatoire est la plus manifeste. Aucun autre corps connu ne réunit des conditions si favorables. Pour le camphre, par exemple, dans les solutions

alcooliques et acétiques, la partie constante du pouvoir rotatoire est triple du coefficient de variabilité; et il a fallu toute la délicatesse des procédés d'observations que l'on possède aujourd'hui, pour y rendre cette propriété sensible et mesurable, ayant d'ailleurs pour but spécial de l'y rechercher. Les conditions étaient bien moins favorables pour l'acide camphorique hydraté, dont notre solution la plus chargée ne contenait que $\frac{1}{6}$ de son poids. Il y aurait plus de chance avec l'acide campholique auquel on attribue une plus grande solubilité dans l'alcool, et qui, ne différant du camphre que par l'adjonction de 1 équivalent d'eau, doit vraisemblablement posséder le pouvoir rotatoire. Mais je n'en ai pas eu à ma disposition.

Toutefois, dans les cas même où l'on ne peut réussir à la rendre immédiatement manifeste, l'expérience fournit encore une autre voie, indirecte à la vérité, mais non moins sûre, pour constater qu'une substance active exerce des actions moléculaires sur ses dissolvants, par sa seule présence, sans être attaquée chimiquement par eux dans sa composition. Pour cela il faut voir si son pouvoir rotatoire spécifique varie d'intensité, ou de sens, à une même température, quand elle est placée dans des dissolvants inactifs de diverse nature. Car cette faculté, étant propre à ses particules, ne peut changer ainsi, en présence de particules naturellement inactives, à moins d'en être impressionnées, et de les impressionner réciproquement; de manière à constituer ensemble un nouveau système liquide possédant des propriétés distinctes de ses composants. Or, on a déjà beaucoup d'exemples de ces modifications temporaires, qui ont été observés sur des substances tout à fait étrangères aux deux acides tartriques. M. Bouchardat en a découvert plusieurs dans les solutions des alcalis organiques naturels. M. Pasteur en a constaté de pareilles dans les solutions aqueuses de l'acide malique, lequel, à une même température, s'y intervertit, par le seul changement de la

proportion d'eau. Ces expériences, et celles que je viens de décrire, dans lesquelles les variations du pouvoir rotatoire ont pu être mesurées, nous autorisent à considérer généralement les substances douées de ce pouvoir, comme formant, avec leurs dissolvants, des systèmes liquides dont toutes les molécules sont dans un état actuel de combinaison, déterminé par leur mutuelle présence; ce qui est le résultat que j'avais en vue d'établir, dans le présent travail.

SUR LES COMPOSÉS

De la garance, les tannins, les chlorosulfures et cyanures ammoniacaux, la thiobenzaldine, les carbonates et quelques autres sels ;

PAR M. AUG. LAURENT.

Ne pouvant plus, depuis plusieurs années, me livrer à des travaux de chimie organique, j'avais résolu de faire de simples recherches sur la composition des sels, en me proposant, principalement, de reprendre les analyses des sels cristallisables, dont les formules, comme celles de tungstates acides, ne s'accordaient point avec mes vues.

Comme il ne m'est même plus permis de continuer ces travaux, je me bornerai à en publier les principaux résultats, et à examiner en même temps quelques-unes des formules qui ont été données dans ces derniers temps, afin de voir si celles-ci s'accordent ou non avec certaines propositions que j'ai émises sur la composition des substances minérales et organiques.

Mon intention n'est nullement de blâmer ou de faire l'éloge des travaux que je vais passer en revue; je n'ai pas mission pour cela, et j'aurais moi-même besoin d'indulgence pour les erreurs que j'ai commises. Je dirai simplement, et de la manière la plus sèche : Cette analyse ou cette formule me paraît fausse ou exacte par telle ou telle raison.

Je ne sais que trop, par ma propre expérience, que les travaux les plus nets, les plus brillants, ne sont pas toujours ceux qui ont donné le plus de peine et exigé le plus de sagacité.

Je commence par rappeler les propositions dont je viens de parler, en les rapportant à la notation de Berzelius.

PREMIÈRE PROPOSITION. — *Dans toutes les substances organiques, le nombre des atomes de chaque corps simple est pair.* (Gerhardt.)

DEUXIÈME PROPOSITION. — *Dans toutes les substances minérales et organiques, les* monades (*) *offrent un nombre pair, et la somme des* dyades *est un multiple de* 4.

TROISIÈME PROPOSITION. — *Tous les sels neutres, acides, basiques, doubles, triples, hydratés ou non, d'un même acide (sel d'hydrogène), sont moulés sur le type même de cet acide, auquel on ajouterait* 0, 2, 4, 6, 8,..., *atomes d'eau, et très-rarement* 1, 3 *et* 5.

Dans la notation unitaire, c'est-à-dire en divisant toutes les formules en deux, la première et la deuxième propositions se réduisent à la suivante :

Dans tous les corps composés, la somme des dyades est un nombre pair.

Et, dans la troisième proposition, il faut remplacer la série des nombres pairs par la série ordinaire 0, 1, 2, 3, 4,..., et très-rarement $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$.

Je n'ai pas à revenir sur les considérations qui m'ont conduit à ces propositions ; je me borne à faire remarquer que,

---

(1) J'ai appelé *monades* les atomes simples de Berzelius, moins ceux des métaux, O, S, Se, Te, Si, C... ; et *dyades* ses atomes doubles, plus ceux des métaux, H^2, Cl^2, Br^2, I^2, N^2, K^2...; par conséquent, l'eau, les oxydes, les sulfures, les sulfates,..., se représentent par OH^2, OK^2, SH^2, SK^2, SO^4H^2, SO^4K^2,.... Il y a quelques métaux dont il me serait difficile d'indiquer la place, parce que, semblables au manganèse, ils peuvent jouer plusieurs rôles différents, mais mal connus, et qu'à chacun de ces rôles correspond un poids atomique différent.

aujourd'hui, je ne connais pas un seul fait authentique contraire aux deux premières, et que, si l'on veut trouver des exceptions, il faut toujours aller les chercher parmi les substances impures, incristallisables ou mal connues, comme la fibrine, l'albumine, la sabadilline, les acides crénique et apocrénique, etc.

Si l'on partage de même les combinaisons salines en deux classes, la première renfermant les sels parfaitement purs, ou très-bien cristallisés, ceux dont les analyses ne sont point douteuses; et la deuxième renfermant les sels impurs, amorphes, gélatineux, etc., on ne trouvera peut-être pas une exception à ma troisième proposition parmi les sels de la première classe, tandis que la plupart des sels de la deuxième n'offriront que des exceptions.

La démarcation que j'établis entre les substances pures et impures n'a rien de précis; sur la limite, on rencontre des corps plus ou moins cristallins, dont les analyses, plus ou moins faciles à exécuter, ont été faites plus ou moins complétement, et il y a plus ou moins longtemps. C'est principalement à ces corps qu'il faut s'attacher, pour voir si ma proposition est juste ou non; car il serait tout à fait inutile de répéter les analyses d'un carbonate d'alumine ou de peroxyde de fer.

Composés de la garance.

La garance a été, dans ces derniers temps, un sujet de recherches pour plusieurs chimistes. Je ne rappellerai pas la composition qu'on attribuait à l'alizarine, à la purpurine, à la rubiacine, aux acides alizarique, oxylizarique, etc.; toutes les formules de ces corps nous ayant paru suspectes, nous avons, M. Gerhardt et moi, fait faire un premier pas à la question, en constatant que les acides alizarique et pyro-alizarique ne sont que de l'acide phtalique et de l'anhydride phtalique.

Comme l'alizarine se transforme en acide phtalique sous

l'influence du perchlorure de fer, il était évident que nous tenions la clef de toutes les difficultés, et qu'une simple analyse de l'alizarine devait tout éclaircir. Faute de quelques décigrammes de cette substance, nous avons dû abandonner nos recherches; mais M. Strecker, en partant de notre observation, ne tarda pas à découvrir la véritable composition de l'alizarine et de la purpurine, et à expliquer leurs métamorphoses.

MM. Schunck et Rochleder viennent encore de publier de nouveaux travaux sur le même sujet, qui, loin de s'éclaircir, s'embrouille davantage, tant par la découverte de nouveaux corps, que par les nouvelles formules qu'ils attribuent à l'alizarine, à la purpurine, etc. Comme ces messieurs rejettent les résultats que MM. Strecker, Gerhardt et moi nous avons obtenus, je commence par déclarer que leurs nouvelles formules sont inadmissibles, et je vais faire voir, 1° qu'on ne peut pas mettre en doute la composition que nous avons attribuée à l'acide phtalique et à l'alizarine; 2° que les métamorphoses données par MM. Schunck et Rochleder sont sans analogues dans la science; 3° qu'aux formules de tous ces corps on peut en substituer d'autres qui satisfont aux conditions suivantes :

De s'accorder avec les analyses; d'être en harmonie avec nos équivalents et nos propositions; d'être plus simples; enfin de permettre d'expliquer les réactions de la manière la plus simple.

Voici les composés de M. Schunck, et les formules qu'il leur attribue :

Alizarine.	$C^{15}H^{10}O^{4} + 3H^{2}O$;
Acide alizarique.	$C^{14}H^{10}O^{7}$;
Acide alizarique sublimé	$C^{28}H^{14}O^{11}$;
Le rubian (incristallisable) . . .	$C^{56}H^{68}O^{30}$;
La rubirétine (incristallisable).	$C^{14}H^{12}O^{4}$;
La vérantine (incristallisable).	$C^{14}H^{10}O^{5}$;
La vérantine barytique	$2(C^{14}H^{8}O^{4}, BaO) + C^{14}H^{10}O^{5}$;

La rubianine cristallisée......	$C^{28}H^{34}O^{13}$;
» ou bien.......	$C^{44}H^{48}O^{20}$;
» ou bien.......	$C^{32}H^{28}O^{15}$;
La rubiacine cristallisée......	$C^{31}H^{18}O^{10}$;
Ac. rubiacique incristallisable.	$C^{31}H^{16}O^{16}$.

Voici maintenant les réactions, d'après M. Schunck :

Le rubian, sous l'influence de l'acide hydrochlorique ou sulfurique étendu, se transformant en alizarine, rubirétine, vérantine, rubianin et en sucre, on aurait :

(*a*) $$\underset{\text{Rubian.}}{C^{56}H^{68}O^{30}} = \underset{\text{Alizarine.}}{4\,C^{14}H^{10}O^{4}} + 14\,H^2O.$$

Cette équation est impossible, 1° parce que l'alizarine ne renferme que C^{14}; 2° parce qu'il n'existe pas *un seul exemple authentique* d'une réaction à 14 équivalents d'eau.

(*b*) $$\underset{\text{Rubian.}}{C^{56}H^{68}O^{30}} = \underset{\text{Vérantine.}}{C^{14}H^{10}O^{5}} + \underset{\text{Rubirétine.}}{2\,C^{14}H^{12}O^{4}} + 12\,H^2O.$$

Cette équation est encore suspecte, par la même raison.

(*c*) $$\underset{\text{Rubian.}}{C^{56}H^{68}O^{30}} + 9\,H^2O = \underset{\text{Sucre.}}{2\,C^{12}H^{24}O^{12}} + \underset{\text{Rubianine.}}{C^{32}H^{28}O^{15}},$$

ou bien

(*d*) $$C^{56}H^{68}O^{30} + 2\,H^2O = C^{12}H^{24}O^{12} + \underset{\text{Rubianine.}}{C^{44}H^{48}O^{20}}.$$

La première équation

$$A = 2\,B + C - 9\,Aq$$

est également sans analogue dans la science.

On remarquera que M. Schunck préfère, pour la rubianine, la formule

$$C^{28}H^{34}O^{13},$$

parce qu'elle renferme, comme les autres composés, un multiple de C^{14}; mais que, pour expliquer sa formation, il est obligé d'abandonner cette formule, et d'adopter une des deux suivantes : C^{36} ou C^{44}.

Comment expliquer, maintenant, la transformation de

l'alizarine en acide alizarique? En apparence, rien de plus simple; car

$$C^{14}H^{10}O^{4} + O^{3} = C^{14}H^{10}O^{7};$$

Alizarine. Ac. alizarique.

mais cet acide phtalique ou alizarique s'obtient encore avec l'alizarine et le perchlorure de fer, et il se forme en même temps de l'acide oxalique : l'équation précédente est donc impossible.

D'un autre côté, cet acide alizarique se transformerait, par la chaleur, en acide anhydre, en vertu de l'équation suivante :

$$2C^{14}H^{10}O^{7} = C^{28}H^{14}O^{11} + 3\,Aq.$$

Je ne crois pas qu'il existe un seul exemple d'une semblable métamorphose.

En tous cas, les réactions précédentes ne pourraient être justes qu'autant que l'alizarine et l'acide alizarique auraient les formules que M. Schunck leur attribue.

Les analyses de l'acide phtalique, corps parfaitement cristallisé, ont été contrôlées par tant de réactions, par sa formation simple à l'aide du chlorure de naphtaline, par sa formation simple à l'aide de l'alizarine (ou acide naphtalique), par sa formation simple à l'aide de l'acide naphtalique chloré, par sa formation simple à l'aide de l'aldéhyde naphtalique chlorée, par sa transformation en acide phtalique anhydre, en phtalimide, en acide phtalamique, en acide carbonique et en benzine, qu'il n'est pas possible de mettre en doute la formule que je lui ai donnée, formule qui a d'ailleurs été contrôlée par d'autres chimistes. Quant à celle de l'alizarine, donnée par M. Strecker, il est encore impossible de ne pas l'admettre. La transformation de cette substance en acides oxalique et phtalique, calquée sur la transformation de l'acide chloronaphtalique en ces mêmes acides, ne permet pas, en la rapprochant des analyses, d'adopter une autre formule que celle de M. Strecker. Ceci

étant admis, passons à l'explication des réactions qu'offrent les nouveaux composés de M. Schunck.

Occupons-nous d'abord de la composition du rubian et de la rubirétine. Voici les formules que je propose pour ces deux corps :

Rubian............. $C^{32}H^{18}O^{18}$ (1);
Rubirétine.......... $C^{10}H^{8}O^{3}$ (2).

Le rubian, sous l'influence de l'acide sulfurique ou hydrochlorique, donne de l'alizarine, de la rubirétine et du sucre, d'après l'équation suivante :

$$\underset{\text{Rubian.}}{C^{32}H^{18}O^{18}} = \underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{24}O^{12}} + \underset{\text{Alizarine.}}{C^{10}H^{6}O^{3}} + \underset{\text{Rubirétine.}}{C^{10}H^{8}O^{3}} - 2\,\text{Aq},$$

qui est calquée sur l'équation des diamides mixtes, sur celle de l'hélicoïdine par exemple :

$$\underset{\text{Hélicoïdine.}}{C^{26}H^{34}O^{14}} = \underset{\text{Sucre.}}{C^{12}H^{24}O^{12}} + \underset{\text{Hydr. salycil.}}{C^{7}H^{6}O^{2}} + \underset{\text{Saligen.}}{C^{7}H^{8}O^{2}} - 2\,\text{Aq}.$$

Il reste à expliquer la formation de la rubianine et de la vérantine. Rien de plus simple; car, en jetant un coup d'œil sur les formules que j'attribue à ces deux substances, on voit que la rubianine se représente par de la rubirétine, plus de l'eau, et que la vérantine se représente par de l'alizarine, plus de l'eau.

Rubianine........ $C^{10}H^{8}O^{3} + \frac{3}{2}H^{2}O$ ou $C^{20}H^{22}O^{9}$ (3);

			Calculé.	Trouvé.
(1)		C^{32}........	54,8	54,8 à 54,9
		H^{18}........	5,4	5,4 5,7
		O^{18}........		
(2)		C^{10}........	68,2	67,9 à 68,6
		H^{8}.........	4,5	5,0 à 5,3
		O^{3}.........		

			Calculé.	Trouvé.
(3)	Rubianine..	C^{20}.......	59,1	57,3 à 58,2
		H^{22}......	5,4	5,2 à 5,7
		O^{9}.. ..		

Vérantine.........	$C^{10}H^6O^3 + \frac{1}{2}H^2O$	ou	$C^{20}H^{14}O^7$ (1);
Vérantine barytique.			$C^{20}H^{12}Ba^2O^7$ (2).

Que ces deux corps renferment $\frac{1}{2}$ atome d'eau de plus ou de moins, la question, pour le moment, n'est pas là. Il me suffit de démontrer que la rubianine et la vérantine ne sont que des modifications de l'alizarine et de la rubirétine, dont elles ne diffèrent que par les éléments de l'eau.

Il me reste à dire un mot sur la purpurine, la rubiacine et l'acide rubiacique.

La purpurine, qui, d'après M. Schunck, ne serait qu'un mélange, renferme, suivant M. Strecker, $C^{18}H^{12}O^6$. Par l'acide nitrique, elle se transforme en acides phtalique et oxalique.

Je propose, pour la rubiacine, la formule

$$C^{18}H^{10}O^6 \ (3),$$

et, pour l'acide rubiacique, la formule

$$C^{18}H^{10}O^9 \quad \text{ou} \quad C^{18}H^8O^9 \ (4);$$

			Calculé.	Trouvé.
(1)	Vérantine..	C^{20}.......	65,6	65,4 à 66,0
		H^{14}.....	3,8	3,8 à 4,1
		O^7.......		
(2)	Sel barytiq.	C^{20}.......	48,0	48,6
		H^{12}......	2,4	3,1
		Ba^2O....	30,4	29,7
		O^6.......		

Quant aux deux sels cuivriques, ce ne sont que des mélanges; car, d'après M. Schunck, ils s'obtiennent dans les mêmes circonstances.

			Calculé.	Trouvé.
(3)	Rubiacine......	C^{18}...	67,1	67,0
		H^{10}...	3,1	3,3
		O^6....		
(4)	Ac. rubiacique.	C^{18}...	58,3	57,1 à 57,6
		H^{10}...	2,7	2,4 2,5
		O^9....		
ou bien				
		C^{18}...	58,6	
		H^8....	2,2	
		O^9....		

Sel potassique. . . $C^{18}H^{9}KO^{9}$ ou $C^{18}H^{7}KO^{9}$ (1).

La rubiacine donnant de l'acide rubiacique par le perchlorure de fer, il y aurait simple addition de O^{3}, et, sous l'influence de l'hydrogène sulfuré, ces 3 atomes d'oxygène seraient enlevés, et la rubiacine serait régénérée.

Voici maintenant les rapports qu'il y aurait entre ces corps et les précédents :

$$C^{18}H^{12}O^{6} = C^{8}H^{6}O^{4} + C^{10}H^{8}O^{3} - Aq;$$
Purpurine. Ac. phtalique. Rubirétine.

$$C^{18}H^{10}O^{6} = C^{8}H^{6}O^{4} + C^{10}H^{6}O^{3} - Aq.$$
Rubiacine. Ac. phtalique. Alizarine.

Ainsi le lien commun de tous les composés de la garance serait l'acide phtalique.

Si la purpurine ne donne, par l'acide nitrique, que des acides phtalique et oxalique, cela se conçoit, en voyant qu'on peut la considérer comme une amide de l'acide phtalique et de la rubirétine; et, comme la rubirétine elle-même ne diffère de l'alizarine que par 2 atomes d'hydrogène, on conçoit encore que, comme cette dernière, et sous une influence oxydante, elle puisse se transformer en acides phtalique et oxalique :

$$C^{10}H^{6}O^{3} + O^{5} = C^{8}H^{6}O^{4} + C^{2}H^{2}O^{4};$$
Alizarine. Ac. phtalique.

$$C^{10}H^{8}O^{3} + O^{6} = C^{8}H^{6}O^{4} + C^{2}H^{2}O^{4} + H^{2}O.$$
Rubirétine.

M. Rochleder constate, à son tour, les résultats de M. Schunck, et il pense que le rubian non cristallisable est identique à un nouveau composé cristallisé qu'il vient de

(1)

		Calculé.	Trouvé.		
Sel potassique.	C^{18}...	53,0	51,5	à	51,8
	H^{9}...	2,2	2,3		2,3
	$KO^{\frac{1}{2}}$.	11,5	13,0		
	$O^{8\frac{1}{2}}$..				

découvrir, et qu'il nomme *acide rubérythrique*. Cet acide renfermerait $C^{72} H^{80} O^{40}$, et, sous certaines influences, il se transformerait en sucre et en alizarine, en vertu de l'équation suivante :

$$C^{72} H^{80} O^{40} = C^{12} H^{24} O^{12} + \underbrace{C^{60} H^{38} O^{19}}_{\text{Alizarine.}} + 9 H^2O.$$

Il est à remarquer, dans cette équation, que l'acide se dédoublerait en abandonnant de l'eau, tandis que l'expérience prouve que ces sortes de corps en absorbent presque toujours. De plus, on voit que M. Rochleder attribue à l'alizarine une composition qui rend inexplicable sa métamorphose en acide phtalique.

Aujourd'hui, M. Rochleder paraît revenir à une autre opinion ; il adopte, pour l'alizarine, la formule de M. Strecker, et il attribue à l'acide rubérythrique la suivante :

$$C^{56} H^{62} O^{31} = 4 C^{14} H^{14} O^7 + 3 H^2 O,$$

qui ne se sépare pas.

Le rubérythrate plombique renfermerait

$$C^{14} H^{14} O^7 + 2 Pb O.$$

Voici comment s'expliquerait alors sa tronsformation en sucre et en alizarine :

$$3 C^{56} H^{62} O^{31} = 4 C^{12} H^{24} O^{12} + \underbrace{6 C^{20} H^{12} O^6}_{\text{Alizarine.}} + 9 H^2 O,$$

ou bien, en ajoutant 1 atome d'eau à la formule de l'acide rubérythrique, et divisant par 4,

$$\underbrace{6 C^{14} H^{16} O^8}_{\text{Ac. rub.}} = 2 C^{12} H^{24} O^{12} + 3 C^{20} H^{12} O^6 + 6 H^2 O.$$

Je ne connais aucun exemple de réaction semblable ; de plus, l'acide rubérythrique se dédoublerait encore en perdant de l'eau, au lieu d'en absorber.

A la formule de M. Rochleder je substitue la suivante :

$$C^{22} H^{24,3} O^{12,15},$$

ou, en supprimant les décimales,

$$C^{22} H^{21} O^{12},$$

qui est d'accord avec l'analyse.

Voici maintenant la réaction :

$$C^{22} H^{24} O^{12} + 3 H^2 O = C^{12} H^{24} O^{12} + \underset{\text{Alizarine.}}{C^{10} H^6 O^3};$$

elle est simple, et conforme aux réactions les plus ordinaires.

D'après M. Anderson, la morindine et la morindone renfermeraient $C^{28} H^{30} O^{15}$ et $C^{28} H^{20} O^{10}$. La première de ces formules ne s'accorde pas avec nos équivalents ; mais, suivant M. Rochleder, la morindine serait de l'acide rubérythrique, et la morindone de l'alizarine.

Sur les tannins et les glucosamides.

La transformation des corps précédents en sucre m'engage à jeter un coup d'œil sur diverses espèces de tannins qui offrent des réactions semblables. On sait que M. Strecker vient de découvrir que le tannin ordinaire se métamorphose en sucre et en acide gallique ; ce qui ne pourrait pas avoir lieu si le tannin devait conserver la formule qu'on lui attribue.

Voici quelle serait la réaction, d'après M. Strecker :

$$\underset{\text{Tannin.}}{C^{40} H^{36} O^{26}} + 6 H^2 O = C^{12} H^{24} O^{12} + \underset{\text{Ac. gallique.}}{4 C^7 H^6 O^5}.$$

Reste maintenant à savoir si le tannin parfaitement pur a exactement cette composition, et si 4 atomes d'eau ne devraient pas figurer dans l'équation, au lieu de 6.

Quoi qu'il en soit, cinq ou six anomalies disparaissent de nouveau ; car M. Buchner jeune représente la composition des tannates par les formules suivantes, qui sont tout à fait incompatibles avec les propositions que j'ai citées :

Tannate de potasse.... $(C^{18}H^{10}O^{9} + 2K^{2}O + H^{2}O)$
$+ 2(C^{18}H^{10}O^{9} + 3H^{2}O)$,

Tannate de baryte..... $3(C^{18}H^{10}O^{9} + 2Ba^{2}O + H^{2}O)$
$+ (C^{18}H^{10}O^{9} + 3H^{2}O) + 3H^{2}O$,

Autre tannate de baryte. $(C^{18}H^{10}O^{9} + 2Ba^{2}O + H^{2}O)$
$+ 2(C^{18}H^{10}O^{9} + Ba^{2}O + 2H^{2}O) + 4H^{2}O$,

etc.......................................

Par la même raison, nous ferons disparaître les acides tannoxylique ou rubotannique et tannomélanique, ou au moins les formules qu'on leur attribue, et qui sont encore en contradiction avec nos propositions.

D'après M. Rochleder, le tannin du *China nova*, ou l'acide cafétannique (1) $C^{14}H^{16}O^{7}$, ou encore $C^{16}H^{18}O^{8}$, se transformerait en china rouge et en sucre, d'après cette équation :

$$6C^{14}H^{16}O^{7} = \underset{\text{Rouge.}}{6C^{12}H^{12}O^{5}} + C^{12}H^{24}O^{12}.$$

Cette réaction est impossible, 1° à cause de la forme de l'équation ; 2° parce que le dédoublement se ferait sans absorption d'eau ; 3° parce que le tannin china doit avoir une formule plus élevée que celle du sucre.

En conséquence, je remplace la formule du china rouge par celle-ci :

$$C^{10}H^{10}O^{4};$$

en réduisant la précédente, elle devient

$$C^{10}H^{10}O^{4,1}.$$

Je remplace celle du tannin china par

$$C^{52}H^{60}O^{26},$$

qui s'accorde exactement avec l'analyse (2).

---

(1) Je crains de confondre quelques noms dans ce Mémoire ; les travaux que je cite n'ont pas été traduits en français, et je ne comprends pas assez l'allemand pour être sûr de mes citations.

(2)

		Trouvé.
C^{52}............	56,7	56,6
H^{60}............	5,5	5,6
O^{26}............		

Voici maintenant la réaction :

$$C^{52} H^{60} O^{26} + 2 H^{2} O = C^{12} H^{24} O^{12} + 4 C^{10} H^{10} O^{4}.$$

D'après MM. Schwartz et Rochleder, l'*Asperula odorata* (muguet) donnerait de l'acide aspertannique = $C^{42} H^{54} O^{27}$, et de l'acide rubichlorique = $C^{14} H^{16} O^{9}$. Mais, comme la dissolution d'où l'on a séparé les deux acides précédents renferme du sucre, je pense que celui-ci provient du dédoublement de l'acide aspertannique en sucre et en acide rubichlorique.

Pour pouvoir expliquer ces métamorphoses, je changerai la formule de l'acide aspertannique en

$$C^{40} H^{52} O^{26},$$

qui est conforme à l'analyse, et celle de l'acide rubichlorique en

$$C^{7} H^{10} O^{5},$$

qui diffère un peu de l'expérience. En la doublant, on aura

$C^{20} H^{20} O^{10}$,	$C^{20} H^{16} O^{9}$,
D'après moi.	D'après R. et S.

Mais si nous admettons que cet acide incristallisable correspond à l'acide gallique ($C^{7} H^{10} O^{8}$ et $C^{7} H^{6} O^{5}$), et que, comme lui, il peut perdre de l'eau sous l'influence de la chaleur, nous verrons que les deux formules ne sont pas aussi différentes qu'elles paraissent l'être au premier abord :

$$C^{20} H^{20} O^{10} \quad \text{et} \quad C^{20} H^{18} O^{10}.$$

Voici, alors, quelle serait la réaction :

$$\underset{\text{Ac. asp.}}{C^{40} H^{22} O^{26}} + 6 H^{2} O = C^{12} H^{24} O^{12} + 4 \underset{\text{Ac. rubich.}}{C^{7} H^{10} O^{5}},$$

c'est-à-dire qu'elle serait exactement calquée sur celle du tannin.

On admet que la résine de jalap renferme :

De la rhodéorétine.......	$C^{42} H^{70} O^{20}$,
De la pararhodéorétine...	$C^{42} H^{68} O^{18}$,
Du rhodéorétinol........	$C^{30} H^{46} O^{8}$.

Sous l'influence de l'acide chlorhydrique, la rhodéorétine se dédouble en sucre et en rhodéorétinol.

Je transforme ces formules ainsi :

Rhodéorétinol..... $C^{11} H^{18} O^{3} = C^{11} H^{16} O^{2} + Aq$ (1),
Rhodéorétine...... $C^{34} H^{56} O^{16}$ (2),
Pararhodéorétine... $C^{34} H^{52} O^{14}$ (3).

En supposant que l'atome d'eau puisse se séparer du rhodéorétinol, celui-ci deviendrait l'homologne de la saligénine, et la pararhodéorétine l'homologue de la salicine. Quant à la rhodéorétine, ce serait de la pararhodéorétine, plus 2 atomes d'eau. On aurait alors la réaction suivante :

$$\underset{\text{Pararhodéo.}}{C^{34} H^{52} O^{14}} + 2 H^{2} O = C^{12} H^{24} O^{12} + \underset{\text{Rhodéorétinol.}}{2 C^{11} H^{16} O^{2}},$$

réaction calquée sur son homologue

$$\underset{\text{Salicine.}}{C^{26} H^{36} O^{14}} + 2 H^{2} O = C^{12} H^{24} O^{12} + \underset{\text{Saligénine.}}{2 C^{7} H^{8} O^{2}}.$$

Si nous réunissons tous les composés qui se dédoublent en donnant du sucre, composés qu'on pourrait nommer *glucosamides*, nous aurons le tableau suivant :

$$\underset{\text{Glucose.}}{C^{12} H^{24} O^{12}} + \underset{\text{Saligénine.}}{2 C^{7} H^{8} O^{2}} - 2 Aq = \text{salicine},$$

$$» \quad + \underset{\text{Hydrure salicyle.}}{2 C^{7} H^{6} O^{2}} - 2 Aq = \text{hélicine},$$

$$» \quad + \left\{ \begin{matrix} C^{7} H^{8} O^{2} \\ C^{7} H^{6} O^{2} \end{matrix} \right\} - 2 Aq = \text{hélicoïdine},$$

				Trouvé.
(1)	Rhodéorétinol...	C^{11}....	66,7	66,9
		H^{18}.....	9,2	10,6
		O^{3}......		

La formule $C^{30} H^{46} O^{8}$ n'exige que 8,5 d'hydrogène.

(2)	Rhodéorétine....	C^{34}.....	56,6	56,5
		H^{56}.....	7,7	7,9
		O^{16}.....		
(3)	Pararhodéorétine.	C^{34}.....	59,6	58,6
		H^{52}.....	7,6	8,1
		O^{14}.....		

$C^{12}H^{24}O^{12}$ + 2 $C^{11}H^{16}O^{2}$ — 2 Aq = pararhodéorétine,
Rhodéorétinol.

» + 2 $C^{15}H^{14}O^{5}$ — 2 Aq = phlorizine (1),
Phlorétine.

» + 2 $C^{10}H^{6}O^{3}$ — 2 Aq = garance inconnue,
Alizarine.

» + 2 $C^{10}H^{8}O^{3}$ — 2 Aq = garance inconn.,
Rubirétine.

» + { $C^{10}H^{6}O^{3}$ / $C^{10}H^{8}O^{3}$ } — 2 Aq = rubian,

» + { $C^{7}H^{6}O$ Hydrure benz. / CNH } — 2 Aq = amygdaline,

» + { 2 $C^{7}H^{6}O^{2}$ Acide benzoïque. / 2 $C^{7}H^{6}O^{2}$ Hydrure salicyle. } — 4 Aq = benzohélicine,

» + { 2 $C^{7}H^{6}O^{2}$ Hydrure salicyle. / 2 $C^{7}H^{8}O^{2}$ Saligénine. } — 4 Aq = populine,

» + $C^{10}H^{6}O^{3}$ — 3 Aq = ac. rubérythrique
ou rubérythrine,

» + 4 $C^{10}H^{10}O^{4}$ — 2 Aq = tannin chin.,
Ch. rouge.

» + 4 $C^{7}H^{6}O^{5}$ — 6 Aq = tannin ordinaire,
Ac. gallique.

» + 4 $C^{7}H^{10}O^{5}$ — 6 Aq = tannin asper.
Ac. rubichlorique.

Il est à remarquer que le china rouge est rouge, et que l'acide gallique, traité par l'acide sulfurique, donne aussi une matière rouge non cristalline, qui n'est probablement que de l'acide gallique, moins de l'eau.

Il faudrait, pour obtenir des résultats comparables, faire

(1) Roser donne $C^{42}H^{50}O^{20}$ pour la phlorizine, et $C^{30}H^{30}O^{10}$ pour la phlorétine. Strecker propose H^{48} et H^{28}, qui s'accordent avec l'analyse.

figurer dans les équations des tannins les corps correspondants. Si l'acide gallique — H^2O donne la matière rouge, l'acide rubichlorique — H^2O donnerait un corps analogue. Ce qui revient à dire que, si l'on ajoute au china rouge H^2O, on aura un acide $C^{10}H^{12}O^6$ correspondant à l'acide gallique, et homologue avec lui. D'après cela, voici quelles seraient les réactions des tannins :

$$C^{12}H^{24}O^{12} + 4\,\underset{\text{Nouvelle acide.}}{C^{10}H^{12}O^5} - 6\,Aq = \text{tannin chin.},$$

$$» \quad + 4\,C^7H^6O^5 - 6\,Aq = \text{tannin ordinaire},$$

$$» \quad + 4\,C^7H^{10}O^5 - 6\,Aq = \text{tannin asper.}$$

Si je ne fais pas confusion, il existerait un acide caféique différent de l'acide cafétannique, et auquel M. Payen attribue la formule

$$C^{14}H^{16}O^7.$$

Si nous remplaçons ces rapports par $C^{10}H^{12}O^5$ (1), nous aurons précisément l'acide qui correspond au china rouge. Cet acide se trouverait dans le café à l'état de caféate de théine et de potasse, soit

$$C^{10}H^{11}KO^5 + (C^{10}H^{12}O^5 + \underset{\text{Théine.}}{C^8H^{10}N^4O^2})\ (2).$$

L'acide catéchuchique ou mimotannique appartient encore aux tannins par ses réactions. Il renferme, d'après M. Hagen, à l'état cristallisé, $C^{14}H^{18}O^9$; et, fondu, $C^{14}H^{14}O^7$. Je remplace ces deux formules par celles-ci :

			Trouvé.
(1)	C^{10}...........	56,6	56,0
	H^{12}.........	5,6	5,0
	O^5...........		
(2)	$C^{20}H^{23}O^{9\frac{1}{2}}$....	63,2	63,5
	$KO^{\frac{1}{2}}$.........	7,1	7,5
	$C^8H^{10}N^4O^2$...	29,7	29,0

II. — *Action de l'acide sulfurique sur le morin.*

Il se forme de l'acide sulfureux et du phénol (nous supposons, comme nous l'avons dit, que c'est l'acide morique qui donne ces réactions) :

$$C^8H^8O^5 + SO^3 = C^6H^6O + C^2O^4 + SO^2 + H^2O.$$

Ac. morique. Phénol.

III. — *Action de l'acide nitrique sur l'acide morintannique :*

$$C^8H^8O^5 + O = C^6H^6O + C^2O^4 + H^2O.$$

Le phénol une fois formé, on comprend comment il se change en acide picrique.

IV. — *Action de l'acide nitrique sur le morin :*

$$C^8H^8O^5 + O^2 = C^6H^6O^2 + C^2O^4 + H^2O.$$

Ac. oxyphénique.

Mais au lieu d'acide oxyphénique, c'est de l'acide oxypicrique qui se forme; cela se conçoit encore facilement.

V. — *Action de la chaleur sur le morin.*

Il se dégage du phénol et de l'acide oxyphénique :

a. $C^8H^8O^5 = C^6H^6O + CO + CO^2 + H^2O,$
b. $C^8H^8O^5 = C^6H^6O^2 + 2CO + H^2O.$

Combinaisons des chlorures de soufre avec l'ammoniaque; sulfure d'azote.

Dans un Mémoire que j'ai publié sur ces combinaisons, mis en doute l'exactitude des formules qu'on leur attribue, j'ai admis, d'après une analyse incomplète du sulfure d'azote que ce corps devait renfermer $S^2N^2H^2$, et non S^3N^2. Voyons dans quel sens ont marché les corrections faites, ces combinaisons, par MM. Fordos et Gélis (t. XXXII, 355).

Ces messieurs ont d'abord prouvé que je me suis trompé

moi-même, en admettant que le sulfure d'azote renferme de l'hydrogène; mais ils ont reconnu, ainsi que je l'avais dit, que le sulfure d'azote ne renferme pas le soufre et l'azote dans le rapport de 3 à 2, mais bien dans celui de 1 à 1.

Je regrette que MM. Fordos et Gélis n'aient eu que cette seule observation à faire sur mon travail. Il me semble que, sans diminuer en rien le mérite du leur, ils auraient dû faire remarquer que, *avant eux*, j'avais mis en doute l'exactitude des formules attribuées aux corps suivants, et que je n'avais même considéré tous ceux-ci que comme des mélanges :

1°. Le chlorosulfure sulfazotique;
2°. La matière brune $S^7 N^6 H^6$;
3°. Le chlorosulfite ammoniacal;
4°. Le chlorosulfate ammoniacal;
5°. Le chlorosulfate bi-ammoniacal;
6°. Le chlorosulfure sulfazotique ammoniacal;
7°. Le sulfure d'azote;
8°. Le sulfure d'azote de Grégory.

J'ai prouvé moi-même, par diverses expériences, que le chlorosulfate ammoniacal n'est qu'un mélange de sel ammoniac, de soufre et de sulfure d'azote.

J'ai donné aussi le moyen de purifier le sulfure d'azote par le sulfure de carbone.

En redressant mon erreur, ces messieurs auraient pu citer la phrase qui la précède : *Je me borne à donner quelques expériences fort incomplètes que j'ai faites sur ce sujet.*

Il me semble encore qu'ils auraient pu ajouter que j'avais dosé l'hydrogène sur un échantillon impur qui m'avait été donné, et qui renfermait 10 pour 100 d'oxygène; que, ayant découvert le moyen de purifier ce sulfure, j'y avais alors trouvé 1 atome de soufre pour 1 atome d'azote; mais que, faute de matière, je n'avais pu rechercher si le sulfure purifié renfermait encore de l'hydrogène.

II. — *Action de l'acide sulfurique sur le morin.*

Il se forme de l'acide sulfureux et du phénol (nous supposons, comme nous l'avons dit, que c'est l'acide morique qui donne ces réactions) :

$$\underset{\text{Ac. morique.}}{C^8H^8O^5} + SO^3 = \underset{\text{Phénol.}}{C^6H^6O} + C^2O^4 + SO^2 + H^2O.$$

III. — *Action de l'acide nitrique sur l'acide morintannique :*

$$C^8H^8O^5 + O = C^6H^6O + C^2O^4 + H^2O.$$

Le phénol une fois formé, on comprend comment il se change en acide picrique.

IV. — *Action de l'acide nitrique sur le morin :*

$$C^8H^8O^5 + O^2 = \underset{\text{Ac. oxyphénique.}}{C^6H^6O^2} + C^2O^4 + H^2O.$$

Mais au lieu d'acide oxyphénique, c'est de l'acide oxypicrique qui se forme; cela se conçoit encore facilement.

V. — *Action de la chaleur sur le morin.*

Il se dégage du phénol et de l'acide oxyphénique :

$$a.\ C^8H^8O^5 = C^6H^6O + CO + CO^2 + H^2O,$$
$$b.\ C^8H^8O^5 = C^6H^6O^2 + 2CO + H^2O.$$

Combinaisons des chlorures de soufre avec l'ammoniaque; sulfure d'azote.

Dans un Mémoire que j'ai publié sur ces combinaisons, mis en doute l'exactitude des formules qu'on leur attribue, j'ai admis, d'après une analyse incomplète du sulfure d'azote que ce corps devait renfermer $S^2N^2H^2$, et non S^3N^2. Voyons dans quel sens ont marché les corrections faites, ces combinaisons, par MM. Fordos et Gélis (t. XXXII, 385).

Ces messieurs ont d'abord prouvé que je me suis trompé

moi-même, en admettant que le sulfure d'azote renferme de l'hydrogène; mais ils ont reconnu, ainsi que je l'avais dit, que le sulfure d'azote ne renferme pas le soufre et l'azote dans le rapport de 3 à 2, mais bien dans celui de 1 à 1.

Je regrette que MM. Fordos et Gélis n'aient eu que cette seule observation à faire sur mon travail. Il me semble que, sans diminuer en rien le mérite du leur, ils auraient dû faire remarquer que, *avant eux*, j'avais mis en doute l'exactitude des formules attribuées aux corps suivants, et que je n'avais même considéré tous ceux-ci que comme des mélanges :

1°. Le chlorosulfure sulfazotique;
2°. La matière brune $S^7 N^6 H^6$;
3°. Le chlorosulfite ammoniacal;
4°. Le chlorosulfate ammoniacal;
5°. Le chlorosulfate bi-ammoniacal;
6°. Le chlorosulfure sulfazotique ammoniacal;
7°. Le sulfure d'azote;
8°. Le sulfure d'azote de Grégory.

J'ai prouvé moi-même, par diverses expériences, que le chlorosulfate ammoniacal n'est qu'un mélange de sel ammoniac, de soufre et de sulfure d'azote.

J'ai donné aussi le moyen de purifier le sulfure d'azote par le sulfure de carbone.

En redressant mon erreur, ces messieurs auraient pu citer la phrase qui la précède : *Je me borne à donner quelques expériences fort incomplètes que j'ai faites sur ce sujet.*

Il me semble encore qu'ils auraient pu ajouter que j'avais dosé l'hydrogène sur un échantillon impur qui m'avait été donné, et qui renfermait 10 pour 100 d'oxygène; que, ayant découvert le moyen de purifier ce sulfure, j'y avais alors trouvé 1 atome de soufre pour 1 atome d'azote; mais que, faute de matière, je n'avais pu rechercher si le sulfure purifié renfermait encore de l'hydrogène.

Ce qui m'avait fait admettre l'existence de l'hydrogène dans le sulfure d'azote, ce n'était pas seulement mon analyse faite sur une matière impure, mais la transformation de ce sulfure en hyposulfite d'ammoniaque, que je trouvais annoncée dans les ouvrages de chimie. Comme cette transformation n'a pas lieu, d'après MM. Fordos et Gélis, il est évident que le sulfure d'azote ne peut pas avoir la formule que je lui ai attribuée.

Quoi qu'il en soit, je suis heureux de constater que les huit anomalies que j'avais signalées disparaissent, et que ce résultat est dû, en partie, *à cette notation particulière que j'emploie, et qui,* au dire de MM. Fordos et Gélis, *n'expose que trop les chimistes à tomber dans la confusion.*

Je ne reviendrai pas sur cette notation qui est extrêmement simple, et que beaucoup de chimistes ne considèrent que comme une variante de la notation par nombres proportionnels.

Il me semble que lorsque M. Gerhardt et moi nous venons dire : Il y a erreur dans la composition que l'on attribue aux acides anilique, mellonique, élaïdique, opianique et à cent autres, à la quinine et à ses dérivés, à la leucine, au sucre de gélatine, à l'orcine, à l'alizarine, à l'hématine, aux combinaisons des chlorides, bromides, sulfides, acides anhydres avec l'ammoniaque, aux combinaisons de la bile et à deux cents autres composés, il me semble, dis-je, que la notation qui nous a fait découvrir toutes ces erreurs ne peut pas être considérée comme un pur caprice, comme une variante des nombres proportionnels; car rien, absolument rien dans ceux-ci ne peut nous apprendre si la formule du sucre de gélatine est

$$C^2 H^5 N O^2 \quad \text{ou} \quad C^8 H^{22} N^4 O^8.$$

S'il existe de la confusion quelque part, c'est dans la notation ordinaire qui nous représente la composition de l'acide sulfurique par cette formule

$$SO^4 H^2,$$

et celle de l'acide tartrique par celle-ci :

$$C^8 H^{12} O^{12}.$$

Lorsque les chimistes qui rejettent notre notation nous auront expliqué d'une manière claire, pourquoi ils considèrent l'acide tartrique comme bibasique, tandis que l'acide sulfurique serait monobasique, alors, mais seulement alors, nous répondrons aux objections qu'ils pourraient faire à notre notation.

Combinaisons du chlorure, du bromure et de l'iodure de cyanogène avec l'ammoniaque.

Dans le même Mémoire où j'ai parlé du sulfure d'azote, j'ai également considéré comme des mélanges :

1°. Le chlorure de cyanogène bi-ammoniacal ;
2°. Le bromure de cyanogène ammoniacal ;
3°. Le bromure de cyanogène sexammoniacal ;
4°. L'iodure de cyanogène ammoniacal ;
5°. L'iodure de cyanogène tri-ammoniacal.

J'ai ajouté que le chlorure était un mélange de sel ammoniac et d'une cyamide qui devait renfermer $CN^2 H^2$.

MM. Cloëz et Cannizzaro, qui viennent de publier un travail sur ce sujet, ont confirmé ce que j'avais avancé. Je regrette seulement que ces messieurs n'aient pas daigné faire une simple mention de ce que j'avais dit avant eux. On trouve facilement, dans mes Mémoires, les erreurs que j'ai commises ; il ne serait pas plus difficile d'y découvrir les vérités qui y sont.

En tous cas, voilà encore cinq anomalies qui disparaissent. L'idée fait peu à peu son chemin, et le moment est proche où l'on reconnaîtra, avec moi, que les cent ou deux cents combinaisons de l'ammoniaque avec les chlorides, sulfides, anhydrides, etc., ne sont, les unes, que des mélanges, les autres, que des sels amidés. Je vois ailleurs que l'on est tenté d'adopter une autre idée, qui est exposée, avec beaucoup de détail, dans ce même Mémoire, savoir : que toutes ces combinaisons si bizarres des amides de mer-

cure, les sels de la base mercurielle de M. Millon, comme les sels de Gros et de Reiset, etc., ne sont que des sels d'ammonium et de diammonium, dont 1, 2, 3, 4,..., atomes d'hydrogène sont remplacés par le même nombre d'atomes de platinosum, de platinicum, de mercurosum, de mercuricum, etc., et que toutes les analyses qui ne s'accordent pas avec cette manière de voir sont inexactes.

Cette adoption de mes idées ne peut, certes, que me causer un vif plaisir; mais j'avoue que j'aimerais assez que l'on voulût bien m'en laisser l'entière responsabilité (1).

Hydrure de sulfazobenzoïle ou thiobenzaldine.

Sous le premier de ces noms, j'ai désigné autrefois une substance cristallisée qui s'obtient par l'action du sulfure d'ammonium sur l'essence d'amandes amères, ou, ce qui revient au même, par celle de l'ammoniaque sur l'essence sulfurée. Je lui ai attribué la formule suivante:

$$C^{126} H^{108} N^4 S^{12},$$

en admettant qu'elle se formait en vertu de cette réaction:

$$\underset{\text{Essence.}}{9 C^{14} H^{12} O^2} + 12 H^2 S + 4 H^3 N - 18 H^2 O.$$

La chimie n'offrant aucune réaction de ce genre, j'ai pensé que j'avais commis une erreur sur le dosage de l'azote. En conséquence, j'ai brûlé, par l'oxyde de cuivre, 0,400 de matière, qui ont donné 16 centimètres cubes d'azote à 15 degrés et à $0^m,750$; ce qui fait 4,7 d'azote sur 100 parties.

(1) C'est à M. Graham que l'on doit l'idée qui consiste à regarder le sulfate de cuivre, de zinc..... ammoniacal comme du sulfate de cuprammonium, de zincammonium, etc. Mais M. Graham n'est pas allé au delà; il était tellement loin de connaître la constitution des sels qui renferment 2, 3 et 4 atomes de mercurosum, de mercuricum, de platinosum, de platinicum, et 2 ou 3 atomes d'ammoniaque, que voici les formules qu'il propose pour le chlorure d'ammonium (je me sers de sa notation): $\frac{Cl\,N}{H^4}$, et le calomel ammoniacal noir $\frac{Cl\,N}{Hg^2\,H^2\,Hg^2}$, ou bien $\frac{Cl\,Ag\,N}{Hg^2\,H^2\,H}$. Dans un prochain Mémoire, je ferai voir qu'en changeant quelques millièmes aux analyses de M. Fremy, ses sels de cobalt rentrent parfaitement dans ma théorie des combinaisons ammoniacales, excepté, toujours, les sels incristallisables.

La formule

$$C^{21}H^{19}NS^{2}$$

en exige 4,0.

La formation de cette substance devient alors très-simple, mais il faut la diviser en deux temps :

$$1^{o}.\quad \underset{\text{Essence.}}{C^{7}H^{6}O} + H^{2}S = C^{7}H^{6}S + H^{2}O,$$

$$2^{o}.\quad 3C^{7}H^{6}S + H^{3}N = C^{21}H^{19}NS^{2} + H^{2}S.$$

Ces deux équations sont celles de la thialdine. En effet, on a :

$$1^{o}.\quad \underset{\text{Aldéhyde.}}{C^{2}H^{4}O} + H^{2}S = C^{2}H^{4}S + H^{2}O,$$

$$2^{o}.\quad 3C^{2}H^{4}S + H^{3}N = \underset{\text{Thialdine.}}{C^{6}H^{13}NS^{2}} + H^{2}S.$$

D'après ce rapprochement, je proposerai de remplacer le nom de *sulfure d'azobenzoïle* par celui de *thiobenzaldine*.

Carbonates.

MM. Deville et Henri Rose viennent de publier de nouvelles recherches sur les carbonates. Les résultats qu'ils ont obtenus m'ont engagé à faire un examen de la composition de tous ces sels, à la suite duquel je crois pouvoir déclarer que, sur 120 carbonates, il y en a 50 à 60 environ dont les formules ne sont pas exactes, ou, ce qui revient au même, dont les formules ne s'accordent pas avec ma troisième proposition. Je conçois l'étonnement de MM. Svanberg et Rammelsberg, en présence d'une pareille affirmation ; mais leur étonnement croîtra encore lorsque je leur dirai que, dans un instant, et sans qu'il soit nécessaire de refaire une seule expérience, ils seront eux-mêmes de mon avis.

Je commence par diviser les carbonates en deux classes principales : dans la première, je mets tous ceux dont les formules s'accordent avec ma proposition ; et, dans la seconde, tous ceux qui lui sont contraires. Cependant, à la suite de ces deux classes, j'en placerai une troisième qui renfermera un petit nombre de sels sur lesquels j'ai des réserves à faire.

Première classe.

$CO^3 K^2 + 2 Aq$,
$CO^3 KH$,
$CO^3 Na^2 + Aq$,
$CO^3 Na^2 + 5 Aq$,
$CO^3 Na^2 + 7 Aq$,
$CO^3 Na^2 + 10 Aq$,
$CO^3 Na^2 + 15 Aq$,
$CO^3 Na H$,
$CO^3 N^{\frac{3}{2}} H^{\frac{1}{2}} + Aq$,
$CO^3 K^{\frac{2}{3}} Na^{\frac{4}{3}} + 6 Aq$,
$CO^3 Am H$,
$CO^3 Li^2$,
$CO^3 Ba^2$,
$CO^3 Sr^2$,
$CO^3 Ca^2$,
$CO^3 Ca^2 + 5 Aq$,
$CO^3 Ca^2 + 2 Ca HO$,
$CO^3 Ca Ba$,
$CO^3 Mg^2$,
$CO^3 Mg^2 + 3 Aq$,
$CO^3 Mg^2 + 4 Aq$,
$CO^3 Mg^2 + 5 Aq$,
$CO^3 Mg^2 + Mg HO$,
$CO^3 Mg K^{\frac{1}{2}} H^{\frac{1}{2}} + 2 Aq$,
$CO^3 Mg K + 2 Aq$,
$CO^3 Mg Na^{\frac{1}{2}} H^{\frac{1}{2}} + 2 Aq$,
$CO^3 Mg Na$,
$CO^3 Mg Am + 2 Aq$,
$CO^3 Ca Mg$,
$CO^3 Ca^{\frac{4}{3}} Mg^{\frac{2}{3}}$,
$CO^3 Ca^{\frac{1}{2}} Mg^{\frac{3}{2}}$,
$CO^3 Y^2 + 3 Aq$,
$CO^3 Ce^2 + 3 Aq$,
$CO^3 Uy Ca + 10 Aq$,
$CO^3 Uy^{\frac{2}{3}} K^{\frac{4}{3}} + Aq$,
$CO^3 Mn^2$,
$CO^3 Bi^2 + 2 Bi^2 O$,
$CO^3 Bi^2 + 2 Bi^2 O + Aq$,
$CO^3 Zn^2$,
$CO^3 Cd^2$,
$CO^3 Pb^2$,
$CO^3 Pb^2 + Pb HO$,
$CO^3 Pb^2 + 2 Pb HO$,
$CO^3 Pb^{\frac{8}{5}} Na^{\frac{2}{5}}$,
$CO^3 Pb^2 + 2 I Pb$,
$CO^3 Pb^2 + 2 Cl Pb$,
$CO^3 Fe^2$,
$CO^3 Fe Mg$,
$CO^3 Fe^{\frac{2}{3}} Mg^{\frac{4}{3}}$,
$CO^3 Fe Mn$,
$CO^3 Co^2$,
$CO^3 Co K^{\frac{1}{2}} H^{\frac{1}{2}} + 2 Aq$,
$CO^3 Co K + 2 Aq$,
$CO^3 Co Na + 2 Aq$,
$CO^3 Co Na + 5 Aq$,
$CO^3 Ni^2$,
$CO^3 Ni Na + 2 Aq$,
$CO^3 Ni Na + 5 Aq$,
$CO^3 Ni K + 2 Aq$,
$CO^3 Ni K^{\frac{1}{2}} H^{\frac{1}{2}} + 2 Aq$,
$CO^3 Cu Na + \frac{3}{2} Aq$,
$CO^3 Cu^2 + Cu HO$,
$CO^3 Cu^2 + 2 Cu HO$,
$CO^3 (Cu, Zn, Ca)^2 + 2 R HO$,
$CO^3 Cu^2 + 3 Zn HO$?
$CO^3 hg^2$,
$CO^3 hg^2 + 3 hg^2 O$,
$CO^3 hg^2 + 4 hg^2 O$,
$CO^3 Ag^2$,

Deuxième classe.

$2\,CO^2 + 3\,Mg^2O + 3\,H^2O$,
$3\,CO^2 + 4\,Mg^2O + 4\,H^2O$,
$4\,CO^2 + 5\,Mg^2O + 5\,H^2O$,
$4\,CO^2 + 5\,Mg^2O + 6\,H^2O$,
$4\,CO^2 + 5\,Mg^2O + 10\,H^2O$,
$5\,CO^2 + 6\,Mg^2O + 14\,H^2O$,
$CO^2 + 6\,Mg^2O + 6\,H^2O$,
$CO^2 + 5\,G^2O + 5\,H^2O$,
$2\,CO^2 + 3\,(Al^2O^3) + 16\,H^2O$,
$3\,CO^2 + 4\,(Cr^2O^3) + 3\,H^2O$,
$CO^2 + (Cr^2O^3) + 4\,H^2O$,
$CO^2 + 2\,Zn^2O + 2\,H^2O$,
$CO^2 + 3\,Zn^2O + 3\,H^2O$,
$CO^2 + 3\,Zn^2O + 5\,H^2O$,
$CO^2 + 4\,Zn^2O + 2\,H^2O$,
$CO^2 + 8\,Zn^2O + 2\,H^2O$,
$2\,CO^2 + 4\,Zn^2O + 3\,H^2O$,
$2\,CO^2 + 5\,Zn^2O + 3\,H^2O$,
$3\,CO^2 + 8\,Zn^2O + 6\,H^2O$,
$4\,CO^2 + 12\,Zn^2O + 9\,H^2O$,
$3\,CO^2 + 4\,Pb^2O + H^2O$,
$4\,CO^2 + 5\,Pb^2O + H^2O$,
$5\,CO^2 + 6\,Pb^2O + H^2O$,
$6\,CO^2 + 7\,Pb^2O + 2\,H^2O$,
$3\,CO^2 + 7\,(Fe^2O^3) + H^2O$,
$CO^2 + 3\,Co^2O + 3\,H^2O$,
$CO^2 + 3\,Co^2O + 4\,H^2O$,
$2\,CO^2 + 4\,Co^2O + 5\,H^2O$,
$2\,CO^2 + 5\,Co^2O + 4\,H^2O$,
$2\,CO^2 + 6\,CO^2O + 5\,H^2O$,
$4\,CO^2 + 11\,Co^2O + 9\,H^2O$,
$10\,CO^2 + 11\,Co^2O + 5\,H^2O$,
$3\,CO^2 + 3\,Co^2O + 2\,H^2O$,
$CO^2 + 3\,Ni^2O + 2\,H^2O$,
$2\,CO^2 + 5\,Ni^2O + 5\,H^2O$,
$4\,CO^2 + 12\,Ni^2O + 11\,H^2O$,
$CO^2 + 8\,Cu^2O + 5\,H^2O$,
$8\,CO^2 + 9\,Mn^2O + 5\,H^2O$,
$10\,CO^2 + 11\,Mn^2O + 5\,H^2O$,
$10\,CO^2 + 12\,Mn^2O + 5\,H^2O$,
$10\,CO^2 + 11\,Mn^2O + 4\,H^2O$,
$7\,CO^2 + 8\,Mn^2O + 3\,H^2O$,
$5\,CO^2 + 6\,Mn^2O + 2\,H^2O$,
$12\,CO^2 + 14\,Mn^2O + 5\,H^2O$,
$25\,CO^2 + 28\,Mn^2O + 10\,H^2O$,
$4\,CO^2 + 5\,Mn^2O + 2\,H^2O$,
$2\,CO^2 + 2\,H^3N + H^2O$,
$2\,CO^2 + 2\,H^3N + 3\,H^2O$,
$3\,CO^2 + 4\,H^3N + 2\,H^2O$,
$4\,CO^2 + 4\,H^3N + 5\,H^2O$,
$5\,CO^2 + 8\,H^3N + 4\,H^2O$,
$5\,CO^2 + 8\,H^3N + 5\,H^2O$,
$5\,CO^2 + 8\,H^3N + 12\,H^2O$.

Troisième classe.

Urao.	$3\,CO^2 + 2\,Na^2O + 3\,H^2O$ (1),
	$3\,CO^2 + 2\,Ba^2O$ (2),
Gay-lussite	$2\,CO^2 + Ca^2O + Na^2O + 5\,H^2O$ (3),
Hydromagnésite	$3\,CO^2 + Mg^2O + 4\,H^2O$ (4),
	$4\,CO^2 + 5\,Mg^2O + 5\,H^2O$,
Carbocérine.	$CO^2 + 3\,Ce^2O + 3\,H^2O$ (5),
	$2\,CO^2 + 2\,Mn^2O + H^2O$ (6),

Carbocérine. . . . . . $4\,CO^2 + 2\,Ni^2O + K^2O + 10\,H^2O$ (7),
$11\,CO^2 + 6\,Zn^2O + 4\,K^2O + 8H^2O$ (8),
$11\,CO^2 + 8\,Zn^2O + 3\,Na^2O + 8H^2O$ (9),
$5\,CO^2 + 5\,Cu^2O + K^2O + 10\,H^2O$ (10).

Est-il nécessaire que je fasse remarquer que les carbonates de la première classe, c'est-à-dire ceux dont les formules s'accordent avec ma proposition, sont précisément les plus purs et les seuls cristallisés? Cependant les carbonates d'argent et de cadmium ne le sont pas, mais on ne peut pas mettre en doute l'exactitude de leur formule. Voudrait-on en retirer les deux carbonates basiques de mercure qui sont pulvérulents? Je ne m'y oppose pas; alors on pourrait les mettre à part, en attendant que l'on puisse s'assurer si leur composition reste constante, en faisant plus ou moins varier les circonstances dans lesquelles ils prennent naissance.

Passons aux carbonates de la seconde classe, en laissant, pour un moment, les carbonates d'ammoniaque.

On remarquera que ce sont des sels insolubles, des minéraux amorphes, des précipités plus ou moins gélatineux, et dont la composition varie à l'infini, suivant les circonstances dans lesquelles ils se forment.

Ainsi M. Rose prend des sels de magnésie, de manganèse, de zinc, de cobalt, de nickel et de plomb; il les dissout dans un peu ou beaucoup d'eau, dans de l'eau froide ou chaude, les précipite par des carbonates de potasse ou de soude; il dessèche les précipités à la température ordinaire, à 70, 100 et 150 degrés. Dans chaque circonstance il obtient des résultats différents, et chaque précipité devient ainsi une espèce chimique, ornée d'une formule dualistique. Les réactions se présentent alors par des équations dont la chimie n'offre aucun exemple. Je citerai les deux suivantes :

$$(336\,CO^2 + 392\,Mn^2O + 140\,H^2O);$$

chauffé de 70 à 100 degrés, il absorbe $14\,CO^2$ en donnant un

nouveau sel :

$$(350\,CO^2 + 392\,Mn^2 + 140\,H^2O).$$

Un autre carbonate, chauffé de 70 à 100 degrés, donne

$$11\,(8\,CO^2 + 9\,Mn^2O + 5\,H^2O) + 2\,CO^2 - 10\,H^2O$$
$$= 9\,(10\,CO^2 + 11\,Mn^2O + 5\,H^2O).$$

Cette absorption d'acide carbonique me paraît suspecte, et je crois simplement que le premier sel, qui est un mélange, a perdu une petite quantité d'eau de 70 à 100 degrés.

En comparant les analyses de M. Rose avec celles des autres chimistes qui se sont occupés du même sujet, on voit qu'il serait possible d'obtenir, avec le sulfate de zinc par exemple, et le carbonate de soude, au moins un millier de nouveaux carbonates. Pour cela, il suffirait de dissoudre le sulfate dans 1, 2, 3, 4, 5,..., 10, 20,..., parties d'eau à 0, 1, 2, 3, 4, 5,..., 90 et 100 degrés; de précipiter par 1, 2, 3, 4, 5,..., 90 à 100 parties de carbonate de soude; de laver les précipités pendant une, deux, trois, quatre, ..., vingt-quatre, quarante-huit heures, un mois ou un an; enfin, de dessécher les précipités rapidement ou lentement à 10, 20, 30,..., 70, 100, 150 degrés.

C'est dans cette même classe que l'on rencontre les carbonates d'alumine et de peroxyde de fer. Qui oserait se flatter de préparer deux fois de suite ces carbonates, et d'obtenir deux fois la même composition?

On rencontre dans la nature une matière blanche, terreuse, qui est peut-être un mélange de deux à trois substances différentes, et parce que l'analyse, à quelques centièmes près, peut se représenter par cette formule

$$CO^2 + 6\,Mg^2O + 6\,H^2O,$$

on en fait immédiatement une nouvelle espèce minérale.

Parmi les sels de la deuxième classe, il en est quelques-uns dont les formules s'accordent avec ma proposition; mais comment savoir si c'est un effet du hasard ou non, si ce

sont des espèces pures ou non. Je citerai, par exemple, le carbonate de zinc $2CO^2 + 5Zn^2O + 3H^2O$, qui, par la réduction, devient $CO^3Zn^2 + 3ZnHO$; le carbonate de nickel $CO^2 + 3Ni^2O + 2H^2O$, qui devient $CO^3Ni^2 + 4NiHO$.

Je reviens maintenant aux carbonates d'ammoniaque qui ne sont plus des précipités amorphes, mais des *sels cristallisés*. Voici comment M. Rose les prépare : Il chauffe dans une cornue du carbonate d'ammoniaque; il recueille séparément le sel qui se sublime dans la panse, celui qui se condense dans le col, celui qui se rend dans le récipient, celui qui reste dans la cornue, en arrêtant à temps la distillation. Il reprend quelques-uns de ces sels, qu'il considère comme des espèces chimiques bien définies, et il en obtient de nouveaux, soit en les faisant cristalliser dans l'eau, soit en les décomposant encore par une nouvelle distillation.

Je suis convaincu que, en opérant sur 10, 100 ou 1 000 grammes, dans une petite, moyenne ou grande cornue, en chauffant pendant une, deux, trois, quatre,..., heures, en mettant toujours à part chaque dépôt cristallin qui se forme dans la panse, la voûte, le col ou le récipient, M. Rose aurait pu facilement décupler le nombre des carbonates d'ammouiaque. Enfin, je ne crains pas de porter, à qui que ce soit, le défi de répéter les expériences de M. Rose, et de trouver les mêmes résultats que lui.

Passons maintenant aux sels de la troisième classe, qui sont presque tous cristallisés.

(1) Cette formule est celle que l'on attribue à l'urao. Je propose de la remplacer par la suivante, qui s'accorde beaucoup mieux avec l'expérience :

$$4CO^2 + 3Na^2O + 5H^2O \quad \text{ou} \quad CO^3Na^{\frac{3}{2}}H^{\frac{1}{2}} + Aq.$$

Ancienne formule.		Ma formule.		Boussingault.	Klaproth.
$3CO^2$...	42,5	$4CO^2$...	39	39,5	39
$2Na^2O$..	40,1	$3Na^2O$..	41	41,5	38
$3H^2O$..	17,4	$5H^2O$..	20	19,0	23
	100,0		100	100,0	100

(2) Cette formule, attribuée à un carbonate acide de baryte, doit être remplacée par la suivante :

$$3CO + 2Ba^2O + H^2O \quad \text{ou} \quad CO^3Ba^{\frac{4}{3}}H^{\frac{2}{3}}.$$

L'ancienne formule exige 70,0 de baryte,
La mienne exige........ 67,1 de baryte,
M. Boussingault a trouvé 68,5 de baryte.

La question pourrait paraître indécise, mais il faut remarquer qu'il n'est pas probable (il n'y en a pas un exemple sur mille) que ce sel renferme de l'acide anhydre en sus du sel neutre. Sa composition doit être analogue à celle de tous les carbonates acides, comme celui de potasse par exemple, qui renferme $(CO^2 + K^2O) + (CO^2 + H^2O)$; et non $(CO^2 + K^2O) + CO^2$.

(3) Je transformerai la formule de la gay-lussite en celle-ci :

$$2CO^2 + Ca^2O + Na^2O + 6H^2O = CO^3CaNa + 3Aq.$$

5 Aq exigent .... 30,4 d'eau,
6 Aq exigent................. 34,0 d'eau,
M. Boussingault a trouvé..... . 32,5 d'eau.

(4) On a donné quatre à cinq formules à l'hydromagnésite. Ce minéral n'est pas cristallisé, ses analyses sont assez variables; cependant on pourrait adopter la formule suivante :

$$2CO^2 + 3Mg^2O + 3H^2O = CO^3Mg^2 + 2Mg^{\frac{1}{2}}H^{\frac{3}{2}}O.$$

	Calcul.					
$2CO^2$...	36	36	35	37	36	33
$3Mg^2O$..	42	44	43	43	44	47
$3H^2O$...	22	20	20	19	20	20
	100	100	100	100	100	100

(5) La formule de la carbocérine ne peut être exacte; car l'analyse a été faite à une époque où l'on ignorait que le cérium fût un mélange de trois métaux. Par conséquent, il

serait peut-être bon de retrancher provisoirement le carbonate de cérium de la première classe.

(6) A la rigueur, j'accepterais cette formule, qui donne, par la réduction, $CO^3Mn^2 + \frac{1}{2}Aq$; mais les fractions me paraissent toujours suspectes. Voici d'ailleurs ce que les analyses ont donné :

$CO^3Mn^2 + \frac{1}{2}Aq$ correspond à 7,2 d'eau,
$CO^3Mn^2 + Aq$ correspond à 13,4 d'eau;
Expériences... 7,0 8,0 10,0 et 13,0.

Il n'y a donc pas de raison pour adopter $\frac{1}{2}$ Aq plutôt que Aq.

(7) Ce carbonate est bien cristallisé; l'analyse en a été faite par M. Rose, et elle s'accorde très-bien avec la formule. Cependant je rejette celle-ci, qui est irréductible, et en voici la raison. M. Deville nous a fait connaître une série très-intéressante de carbonates doubles cristallisés. Les formules de ces sels, assez compliquées en apparence, deviennent très-simples par la réduction, et présentent alors la plus grande ressemblance les unes avec les autres :

$CO^3MgK + 2Aq$, $CO^3MgK^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 2Aq$,
$CO^3CoK + 2Aq$, $CO^3MgNa^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 2Aq$,
$CO^3CoNa + 2Aq$, $CO^3CoK^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 2Aq$,
$CO^2NiK + 2Aq$, $CO^3NiK^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 2Aq$.
$CO^3NiNa + 2Aq$,

Or, parmi les sels de M. Deville, se trouve précisément celui de M. Rose; c'est celui qui est représenté par la formule

$$4CO^2 + 2Ni^2O + K^2O + 9H^2O \quad \text{ou} \quad CO^3NiK^{\frac{1}{2}}H^{\frac{1}{2}} + 2Aq.$$

M. Rose y admet 10 Aq au lieu de 9. On me permettra donc, en présence de l'analogie qui existe entre les sels de magnésie, de cobalt et de nickel, de préférer la formule de M. Deville.

(8) (9) (10) Je ne crois pas que l'on ait une seule objec-

tion à faire contre les observations précédentes. Il reste donc trois sels dont les formules ne s'accordent pas avec ma proposition. Cependant, remarquons d'abord que le n° (10) est, d'après M. Deville, à peine cristallisé. D'ailleurs les circonstances de sa formation sont telles, qu'on peut très-bien y soupçonner la présence d'un sous-carbonate de cuivre (la malachite). La formule de M. Deville revient sensiblement à celle-ci (9 Aq au lieu de 10) :

$$CO^3\,Cu^{\frac{3}{2}}\,K^{\frac{1}{2}} + 2\,Aq \text{ mêlé de } \tfrac{1}{4} \text{ de } (CO^3\,Cu^2 + 2\,Cu\,HO).$$

Les n^{os} (8) et (9) sont mieux cristallisés, et cependant leurs formules, très-compliquées, ne se laissent pas réduire. A la formule du n° (9) on pourrait substituer la suivante :

$$4\,CO^2 + 3\,Zn^2O + Na^2O + 4\,H^2O \quad \text{ou} \quad CO^3\,Zn^{\frac{9}{2}}\,Na^{\frac{3}{2}} + Aq.$$

	Calcul.	Deville.
$3\,CO^2$	24,0	24,1
$CO^3\,Na^2$	19,2	21,2
$3\,Zn^2O$	43,7	44,3
$4\,H^2O$	13,1	10,4
	100,0	100,0

La différence sur l'eau est trop forte ; cependant on peut demander si, en desséchant ce sel avant de l'analyser, M. Deville ne lui aurait pas fait perdre un peu d'eau.

Si le procédé analytique de M. Deville n'était pas à l'abri de toute objection, s'il était permis ds supposer qu'un peu d'eau s'est condensé dans l'appareil à acide carbonique, on pourrait attribuer au n° (8) la formule suivante, qui, pour l'oxyde de zinc et le carbonate de potasse, s'accorde parfaitement avec l'expérience :

$$5\,CO^2 + 3\,Zn^2O + 2\,K^2O + 5\,H^2O \quad \text{ou} \quad CO^3\,Zn^{\frac{6}{5}}\,K^{\frac{4}{5}} + Aq.$$

		Trouvé.
$3\,Zn^2O$	32,5	32,0
$2\,CO^3\,K^2$	37,5	37,7
$3\,CO^2$	18,0	21,0
$5\,H^2O$	12,0	9,3
	100,0	100,0

Quoi qu'il en soit, on voit, en définitive, que, sur cent vingt carbonates environ, il y en a tout au plus deux ou trois dont on pourrait invoquer la composition contre ma proposition. Dans une telle circonstance, il ne me reste d'autre ressource que d'en appeler, je ne dirai pas à des analyses plus exactes, mais à une préparation et à une purification plus parfaites.

J'ai dit que je ne rejetais pas les fractions $\frac{1}{2}$, $\frac{3}{2}$ et $\frac{5}{2}$ Aq, mais qu'elles étaient très-rares, et me paraissaient, en général, suspectes. En dressant la liste des nitrates, j'ai aperçu deux ou trois fractions semblables appartenant à des sels parfaitement cristallisés. J'ai cru devoir reprendre les analyses de ceux-ci, et je vais donner les résultats que j'ai obtenus.

Nitrate de strontiane. — Il existe deux nitrates de strontiane : l'un anhydre et cristallisé en octaèdres ; l'autre hydraté et cristallisé en prismes. On attribue à celui-ci la formule

$$N^2O^6Sr^2 + 5H^2O \quad \text{ou} \quad NO^3Sr + \frac{5}{2}\,Aq,$$

qui correspond à 29,8 d'eau, l'expérience ayant offert à Cooper 27,8, et à Kirwan 32,7.

D'après mon analyse, ce sel renferme 25,5 :

	Calcul.
N^2O^5	36,6
Sr^2O	38,0
$4H^2O$	25,4
	100,0

soit, en dédoublant, $NO^3Sr + 2\,Aq$.

Cependant l'analyse de Kirwan ferait soupçonner qu'il existe encore un autre sel à 6 Aq, soit $NO^3Sr + 3\,Aq$. Cette formule exigerait 33,7 ; Kirwan a trouvé 32,7.

Nitrate de nickel ammoniacal. — Le nitrate de nickel donne, avec l'ammoniaque, un très-beau sel cristallisé en octaèdres réguliers. L'analyse de M. Erdmann l'a conduit à

cette formule :

$$N^2O^5 + Ni^2O + 2\,H^6N^2 + H^2O,$$

soit, en réduisant,

$$NO^3Ni + 2\,H^3N + \tfrac{1}{2}\,H^2O.$$

J'ai trouvé

22,2 d'ammoniaque
et 26,3 d'oxyde de nickel.

La formule

$$NO^3Ni + 2\,H^3N + Aq$$

exige

23,7 d'ammoniaque
et 26,1 d'oxyde de nickel.

Voici d'où vient, je ne dirai pas l'erreur, mais la différence qui existe entre l'analyse de M. Erdmann et la mienne. Si l'on expose ces octaèdres dans une atmosphère desséchée par l'acide sulfurique, ils se ternissent, deviennent friables, et perdent alors $\frac{1}{2}$ Aq. Ou bien, M. Erdmann a analysé le sel ainsi desséché, ou bien il a cru que la perte obtenue par la dessiccation représentait toute l'eau de cristallisation.

Nitrate de bismuth basique. — Ce sel a été analysé par MM. Herberger, Duflos, Grouvelle, Ulgren, Phillips et Menigaud. Leurs résultats, qui ne sont pas tout à fait concordants, ont été traduits par la formule

$$N^2O^5 + Bi^2O^3 + H^2O,$$

soit, en faisant

$$Bi^2O^3 = 3\,bi^2O$$

par

$$Ni\,O^3bi + bi\,O + \tfrac{1}{2}\,H^2O.$$

La seule difficulté qui existe ici, c'est d'obtenir un sel pur.

Après avoir dissous du bismuth dans un assez grand excès d'acide nitrique, j'ai versé peu à peu de l'eau bouillante dans la dissolution, en agitant continuellement, et je n'ai cessé l'addition de l'eau qu'au moment où un peu de sous-

nitrate, d'abord précipité, ne s'est que lentement redissous par l'agitation. La liqueur, abandonnée au refroidissement, a laissé déposer de belles tables rhomboïdales, qui ont été, à peine rincées, jetées sur plusieurs doubles de papier à filtrer et desséchées.

Pour doser l'eau, j'ai chauffé ce sel avec de la litharge fondue et pulvérisée; la perte a été de 5,7.

La formule

$$N^2O^5 + Bi^2O^3 + 2\,H^2O \quad \text{ou} \quad \dot{N}O^5\,bi + 2\,bi\,HO$$

donne:

N^2O^5	76,7
Bi^2O^3	17,4
$2\,H^2O$	5,9
	100,0

Je ne sais si l'eau a été dosée directement, mais les analyses de MM. Herberger et Duflos conduisent au même résultat.

Chlorure de nickel. — Parmi les chlorures, je citerai celui de nickel que l'on représente par $Cl^2\,Ni^2 + 9\,Aq$. J'ai trouvé que ce sel renferme 29,3 de chlore. Ce nombre ne peut aller qu'avec la formule suivante:

$$Cl^2\,Ni^2 + 6\,Aq \quad \text{ou} \quad Cl\,Ni + 3\,Aq.$$

Cl	29,8
Ni	24,8
3 Aq	45,4
	100,0

ANALYSE DU LAIT D'UN MONSTRE PYGOMÈLE FORMÉ D'UNE VACHE ET D'UN TAUREAU PARASITE ;

PAR M. E. FILHOL,

Professeur de Chimie à l'École de médecine de Toulouse,

ET M. JOLY,

Professeur de Zoologie à la Faculté des Sciences de la même ville.

Description du monstre. — La vache *pygomèle* (1) qui fait le sujet de ce Mémoire a été fécondée, et elle a mis bas il y a maintenant quatorze mois. Son train antérieur n'offre rien de particulier ; mais son train postérieur se fait remarquer par une longueur inaccoutumée, et l'anus et la vulve n'occupent plus la ligne médiane. Ces deux orifices ont été refoulés vers la gauche par les deux membres accessoires, qui sont venus s'interposer dans l'espace qui sépare normalement les membres pelviens.

La masse mammaire du sujet principal est également divisée, par suite de l'interposition du parasite, en deux parties bien distinctes. La partie gauche, plus volumineuse que la droite, porte trois mamelons, dont un rudimentaire et imperforé ; les deux autres donnent du lait. La masse mammaire droite n'a qu'un seul mamelon bien développé et lactifère ; l'autre est à l'état de simple rudiment, et représente évidemment, avec son congénère du côté gauche, le quatrième trayon normal. Quant aux membres surnuméraires, l'un d'eux, très-contourné sur lui-même et beaucoup plus petit que l'autre, ne porte à son extrémité libre qu'un seul sabot, surmonté de l'onglon correspondant.

---

(1) M. Isidore Geoffroy-Saint-Hilaire a rangé dans le genre *pygomèle* (πυγὴ, fesse, région fessière, et μέλος, membre), tous les monstres polyméliens qui offrent *un ou deux membres accessoires dans la région hypogastrique, derrière ou entre les membres pelviens normaux.*

Le second membre surnuméraire est mieux conformé : on y reconnaît facilement la cuisse, la jambe et le pied, qui se termine par deux sabots et deux ongles réguliers.

Outre ces parties accessoires, dans l'intervalle qui sépare la jambe droite de l'individu autosite et le membre le plus développé du parasite, on aperçoit une tumeur plus grosse que le poing, et que nous regardons comme un vrai testicule. En rapport intime avec cette tumeur, on voit un fourreau d'où sort un pénis perforé, et laissant échapper l'urine, ordinairement goutte à goutte, quelquefois par un jet abondant.

Enfin, quatre trayons placés à peu près sur la même ligne, et situés entre les deux masses mammaires du sujet principal, rappellent les quatre trayons de la vache, et rétablissent ainsi l'analogie en quelque sorte masquée par l'état normal (1).

Deux de ces mamelons, l'antérieur et le postérieur, ont donné du lait à une époque plus rapprochée du part ; l'antérieur en donne encore : les deux intermédiaires sont imperforés et plus petits que les extrêmes.

La composition chimique du lait fourni par le taureau parasite s'est montrée différente de celle du lait de la vache ; les résultats ont été les suivants :

	Lait de la vache.		Lait du taureau.
	Trayon droit.	Trayon gauche.	
Beurre	6,700	6,800	1,180
Caséine	6,120	6,250	4,830
Sucre de lait	3,480	3,480	2,160
Mat. extractive et sels	3,430	3,480	»
Eau	80,270	79,990	91,830
	100,000	100,000	100,000

Propriétés physiques des deux laits. — Les propriétés

(1) Il n'existe *normalement* ou plutôt *anormalement* que deux trayons rudimentaires chez le taureau.

physiques de ces laits ne présentaient rien de particulier. Vus au microscope, ils offraient l'aspect d'un lait parfaitement normal. Nous croyons devoir faire connaître en peu de mots le procédé à l'aide duquel les analyses qui précèdent ont été exécutées.

Dosage du beurre. — Dix grammes de lait ont été jetés sur un double filtre.

Le liquide qui a passé à travers le papier était sensiblement dépouillé de globules gras. Le beurre, resté à la surface des filtres, a été dissous à l'aide de nombreux lavages à l'éther. On a fait évaporer la solution éthérée dans un petit matras, et l'on a pesé ensuite le beurre bien sec (1).

Dosage du sucre. — Une deuxième dose de lait, égale à la première, a été coagulée à l'aide de l'alcool faible. Nous avons recueilli la caséine qui s'est précipitée sur un filtre, où elle a été lavée avec de l'alcool faible. Cela fait, nous avons analysé la solution alcoolique par le procédé de M. Barreswil.

Dosage de la caséine. — La caséine, restée sur le filtre, était alors dépouillée de matière grasse par plusieurs lavages à l'éther; la solution éthérée était évaporée, et le beurre qu'elle abandonnait était pesé avec soin.

La caséine, ainsi épuisée, était séchée à la température d'une dissolution bouillante de sel marin, jusqu'à ce qu'elle ne perdît plus rien de son poids.

Matière extractive et sels. — Nous avons coagulé, à l'aide de l'acide acétique, une troisième portion de lait. Nous avons ensuite lavé à l'eau, puis rejeté la caséine. Le sérum, réuni aux eaux de lavage, a été évaporé à siccité, à la même température que la caséine. Le résidu ainsi obtenu comprenait le sucre, la matière extractive et les sels solubles. Le poids du sucre étant déjà connu, on en déduisait

(1) L'expérience nous a démontré que cette manière d'isoler le beurre est supérieure à toutes les autres.

celui de la matière extractive et des sels. Nous ajouterons, pour compléter ces renseignements, qu'une partie des trois échantillons de lait, dont nous venons de faire connaître la composition, ayant été conservée dans des vases où l'air pénétrait avec assez de facilité, ne s'est coagulée spontanément qu'au bout de quinze jours.

L'un de nous a publié, en 1845, dans le *Journal de Médecine de Toulouse*, l'analyse du lait d'un bouc. Cette analyse, qui avait été exécutée par le docteur Schlossberger, dans le laboratoire de M. Liebig, avait donné les résultats suivants :

Beurre	2,65
Caséine et sels insolubles dans l'alcool	9,66
Sucre de lait et sels solubles dans l'alcool.	2,60
Eau	85,09
	100,00

Or, en analysant tout récemment du lait de chèvre, nous avons trouvé :

Beurre	3,45
Caséine	3,89
Sucre	4,62
Matière extractive et sels	0,76
Eau	87,28
	100,00

Le lait de bouc analysé par le docteur Schlossberger se distinguait donc du lait de chèvre analysé par nous, en ce qu'il contenait moins de beurre et de sucre que ce dernier. La quantité de caséine, au contraire, y est plus forte que dans ce même lait. Cependant l'une des analyses citées par M. Dumas, dans son *Traité de Chimie*, porte à 9 le chiffre de la caséine contenue dans le lait de la chèvre.

Lait du taureau parasite comparé à celui de la vache autosite. — Si l'on compare les résultats des trois analyses que nous avons citées au commencement de ce travail, on

verra que le lait du taureau se distingue aussi du lait de vache par la faible quantité de beurre et de sucre qu'il renferme. La proportion de la caséine y est également un peu moindre, mais elle n'est pas inférieure à celle qui existe dans le lait de vache ordinaire.

Ces différences s'expliquent d'ailleurs par celle des sexes, et par le développement imparfait du mâle parasite.

Conclusion.

Ainsi, en admettant même (ce qui n'est pas) que notre détermination du sexe du monstre soit tout à fait erronée, il n'en serait pas moins très-curieux de voir l'influence exercée par la fécondation et le part s'étendre de l'individu autosite au sujet parasite, femelle comme lui. Dans le cas actuel, cette influence est bien plus étonnante encore.

On s'en rend compte pourtant, quand on songe aux liens intimes qui unissent les deux vies de tout monstre *polymélien*.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Faits pour servir à l'histoire de l'Acide tannique; par M Strecker (1).

Les opinions des chimistes, relativement à la transformation de l'acide tannique en acide gallique, sont partagées. Tandis que les uns pensent que l'acide tannique se dédouble en acide gallique, acide carbonique et eau, M. Mulder a avancé récemment que, dans cette réaction, il y avait simplement élimination d'une certaine quantité d'eau, les deux acides renfermant le même nombre d'équivalents de carbone. M. Wetherill va même jusqu'à prétendre que les

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, tome V, page 102.

deux acides sont isomériques. D'un autre côté, on sait que, dans la distillation de l'acide tannique, même lorsqu'elle est conduite avec beaucoup de soin, il reste toujours un résidu de charbon, et que par l'action des acides puissants sur l'acide tannique, il se forme toujours une certaine quantité d'un corps analogue à l'acide ulmique, tandis que l'acide gallique n'est pas décomposé par les mêmes acides. Ces faits ont suggéré à M. Strecker l'idée que l'acide tannique pourrait renfermer un autre composé, en combinaison avec les éléments de l'acide gallique.

En étudiant cette question, M. Strecker est arrivé, en effet, à ce résultat curieux, que l'acide tannique se dédouble, par l'action des acides, en acide gallique et en *sucre*. On peut donc le ranger parmi les combinaisons conjuguées renfermant du sucre. Voici comment M. Strecker a opéré pour démontrer ce fait intéressant.

Il a précipité une solution d'acide tannique pur avec de l'acide sulfurique, et, après avoir fait bouillir le précipité de sulfate de tannin avec de l'eau ou avec de l'acide sulfurique très-étendu, il a neutralisé la solution avec du carbonate de plomb, et a précipité l'acide gallique dissous avec de l'acétate de plomb. Le liquide, débarrassé de l'excès d'acétate par l'hydrogène sulfuré, a laissé, après l'évaporation, un résidu sirupeux qui possédait toutes les propriétés du sucre modifié par les acides. Il réduisait une solution alcaline d'oxyde cuivrique, quoiqu'il ne renfermât pas une trace d'acide gallique (qui produit le même effet) ; et, après l'addition d'une certaine quantité de levûre, il a fermenté.

Il résulte de ce qui précède, que la formule de l'acide tannique doit être modifiée. Quoique M. Strecker ne soit pas encore en état d'indiquer la quantité de sucre qui se forme par le dédoublement d'un poids donné d'acide tannique, il pense cependant que la composition de cet acide doit être représentée par la formule

$$C^{40} H^{18} O^{26},$$

qui peut, d'ailleurs, se déduire directement des analyses suivantes qui ont été faites par divers observateurs :

	Théorie.	Berzelius.	Liebig.	Mulder.		Strecker.	
C^{40}..	51,5	51,5	51,5	51,5	52,1	51,4	51,5
H^{18}.	3,8	3,8	4,1	3,6	3,9	3,9	3,9
O^{26}..	44,7	»	»	»	»	»	»
	100,0						

La transformation que subit l'acide tannique sous l'influence des acides, est exprimée par l'équation suivante :

$$C^{40}H^{18}O^{26} + 10\,HO = 2\,(C^{14}H^{6}O^{12}) + C^{12}H^{12}O^{12}.$$

Comme le nombre des équivalents d'eau qui sont assimilés dans cette réaction est plus considérable que dans d'autres réactions du même genre, on pourrait se demander si l'acide tannique est un composé parfaitement analogue aux combinaisons conjuguées renfermant du sucre (salicine, phlorizine, etc.; dans tous les cas, M. Strecker pense qu'il renferme les éléments d'un hydrate de charbon *intimement conjugués à ceux de l'acide gallique*. Il est évident, d'ailleurs, que cette combinaison conjuguée est une des substances les plus répandues du règne végétal, et, sans aucun doute, les nombreuses substances analogues au tannin qu'on a successivement découvertes ont une constitution semblable (1).

Sur l'action de l'Ammoniaque sur le bi-oxysulfocarbonate d'amyle ; par M. W. Johnson (2).

Nous avons rendu compte des recherches de M. Debus sur l'éther bi-oxysulfocarbonique qui se forme, d'après

(1) M. Rochleder a récemment prouvé que l'acide quinova-tannique qui existe dans différentes plantes de la famille des rubiacées (écorce de *Portlandia grandiflora*, écorce de *Cinchona scrobiculata*, peut se dédoubler aussi en sucre et en une matière colorante (rouge chinovique). (A. W.)

(2) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, tome V, page 142.

M. Desains, par l'action de l'iode sur le xanthate de potasse. Il existe dans la série de l'amyle un composé analogue à cet éther, et qu'on peut obtenir très-facilement par le procédé indiqué par M. Desains. C'est le bi-oxysulfocarbonate d'amyle. L'auteur s'est assuré qu'en traitant ce composé par l'ammoniaque, il se forme une combinaison analogue à la xanthogénamide, et qu'il nomme *xanthamylamide.* Quand on traite 1 partie de bi-oxysulfocarbonate d'amyle par 3 parties d'ammoniaque concentrée, on obtient, au bout de quelques heures, une masse demi-solide qui renferme du soufre, du xanthamylate d'ammoniaque et de la xanthamylamide. Après avoir séparé le sel ammoniacal à l'aide de l'eau, on obtient un mélange de soufre et de xanthamylamide que l'on verse sur un filtre sec; le soufre est retenu, et le liquide huileux qui passe est la xanthamylamide. Ce composé, que l'on peut envisager comme de l'amyluréthane semisulfurique, et que l'auteur n'a pas obtenu à l'état de pureté parfaite, renferme

$$C^{12}H^{13}AzO^2S^2,$$

formule qui se déduit des analyses suivantes :

	Moy. des expériences.		Théorie.
Carbone......	49,24	C^{12}........	48,98
Hydrogène....	10,04	H^{13}........	8,85
Azote........	»	Az........	9,52
Oxygène......	»	O^2........	10,88
Soufre........	20,91	S^2........	21,77
			100,00

Il se forme en vertu de la réaction suivante :

$$\underbrace{2\left(C^{10}H^{11}O, C^2\left\{\begin{matrix}S^4\\O\end{matrix}\right\}\right.}_{\text{Bi-oxysulfocarbonate d'amyle.}} \quad H^3Az = \underbrace{C^{12}H^{13}AzO^2S^2}_{\text{Xanthamylamide.}} + \underbrace{\left\{\begin{matrix}AzH^4O\\C^{10}H^{11}O\end{matrix}\right\} 2CS^2}_{\text{Amyloxanthate d'ammoniaque.}} + 2S.$$

La xanthamylamide est un liquide jaune, huileux, qui se décompose par la distillation sèche en amyl-mercaptan et

en acide cyanurique. Elle est insoluble dans l'eau, et très-soluble dans l'alcool et dans l'éther. Par l'ébullition avec l'hydrate de baryte elle se dédouble en alcool amylique, sulfocyanure de barium et eau. Ces réactions sont complétement analogues à celles de la xanthogénamide.

Avec une solution de chlorure de platine, la xanthamylamide donne un précipité jaune abondant, d'une odeur particulière, un peu soluble dans l'alcool, qui laisse déposer par l'évaporation un composé jaune cristallin.

Avec le chlorure de mercure elle forme un composé parfaitement défini. Quand on ajoute un excès d'une dissolution alcoolique de chlorure de mercure à une solution alcoolique de xanthamylamide, on obtient un précipité blanc abondant, qui est formé par de petits cristaux en feuille de fougère. Ce précipité renferme

$$C^{12} H^{13} Az O^2 S^2 + 4 Hg Cl.$$

Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid ou dans l'éther; à chaud, il s'y dissout plus facilement. Lorsqu'on le fait bouillir avec la potasse, on obtient un précipité noir de sulfure de mercure, et il se développe une odeur d'huile de pomme de terre.

On sait que M. Chancel a obtenu récemment un sulfocarbonate de méthyle et d'éthyle $\left\{\begin{matrix} C^2 H^3 O \\ C^4 H^5 O \end{matrix}\right\} 2 C S^2$ en distillant un mélange de xanthate de potasse et de sulfométhylate de potasse, et qu'en traitant ce composé par l'ammoniaque, il a obtenu de l'uréthane semi-sulfurée (xanthogénamide) et du mercaptan méthylique. L'auteur a obtenu des éthers doubles analogues au composé de M. Chancel. En distillant un mélange d'amyloxanthate de potasse avec du sulfovinate de potasse, il a obtenu le sulfocarbonate d'amyle et d'éthyle $\left\{\begin{matrix} C^{10} H^{11} O \\ C^4 H^5 O \end{matrix}\right\} 2 C S^2$; et par la distillation d'un mélange d'amyloxanthate de potasse et de sulfométhy-

late de potasse, il a obtenu le sulfocarbonate d'amyle et de méthyle $\left\{\begin{matrix} C^{10}H^{11}O \\ C^{4}\ H^{5}\ O \end{matrix}\right\} 2\,CS^{2}$. Ce dernier éther, soumis pendant plusieurs mois à l'action du gaz ammoniac sec, a donné naissance à un composé possédant toutes les propriétés de la xanthamylamide.

Sur un procédé propre à découvrir le Fluor quand il est accompagné de grandes quantités de Silice; par M. G. Wilson (1).

Ce procédé se fonde sur la production du fluorure de silicium et sur la facilité avec laquelle ce corps se décompose au contact de l'eau. La substance à analyser est pulvérisée et traitée dans un vase en verre par un excès d'acide sulfurique ; dans le cas où elle contient des carbonates, ou des chlorures, on laisse l'effervescence d'acide carbonique ou d'acide chlorhydrique se calmer à froid, puis on chauffe, et l'on dirige le gaz fluosilicique dans un vase renfermant de l'eau. Le liquide qu'on obtient, et qui renferme des flocons de silice gélatineuse, est sursaturé par l'ammoniaque et évaporé à siccité. Pendant l'évaporation, le fluorure double de silicium et d'ammonium ($2\,SiFl^{3} + 3\,Az\,H^{4}\,Fl$) se décompose en laissant un résidu de silice insoluble et de fluorure d'ammonium. On reprend le résidu par l'eau, qui dissout le fluorure d'ammonium. La solution, évaporée de nouveau à siccité, est traitée par l'acide sulfurique dans un creuset de platine recouvert d'une lame de verre enduite de cire et gravée. Il se dégage de l'acide fluorhydrique qui attaque le verre. Ce procédé peut également servir à découvrir le fluor dans des substances qui ne renferment pas de silice; il suffit d'y ajouter de la silice ou du verre pulvérisé.

En appliquant ce procédé, M. Wilson a découvert le fluor dans le granit de Peterhead et d'Aberdeen, dans dif-

(1) *Quarterly Journal of the Chemical Society*, tome V, page 151.

férentes roches des environs d'Édimbourg, ainsi que dans les cendres de paille d'orge, de foin, de charbon et de houille.

Recherches sur la série cétylique ; par M. Fridau (1).

L'éthal, découvert par M. Chevreul, appartient, comme l'ont établi MM. Dumas et Peligot, à la série remarquable des alcools. C'est un hydrate d'oxyde de céthyle. En raison de l'élévation de son poids atomique, le cétyle se prête moins que les radicaux alcooliques moins compliqués, à ces réactions si faciles et si nettes qui caractérisent les alcools moins élevés dans la série. Cette circonstance explique en quelque sorte l'oubli dans lequel cette combinaison est restée depuis dix ans, et les nombreuses lacunes que présente encore son histoire. C'est pour les combler en partie, que M. Fridau a entrepris le travail dont nous allons communiquer les principaux résultats.

Iodure de cétyle.— M. Dumas n'a pas réussi à préparer l'iodure de cétyle par la distillation d'un mélange d'éthal, de phosphore et d'iode, quoiqu'il eût observé une réaction très-vive. L'éther cétyliodhydrique se décompose en effet par la distillation. L'auteur le prépare en chauffant à 100 ou 120 degrés de l'éthal et du phosphore, et en ajoutant de l'iode par petites portions. Il se dégage, pendant la réaction, des vapeurs d'acide iodhydrique, d'iode et de phosphore. Il faut éviter d'employer un excès d'iode, et quand la réaction est terminée, on laisse refroidir le liquide complétement pour que les iodures de phosphore qui se sont formés puissent se déposer complétement à l'état solide. Quand on ajoute de l'eau froide au liquide décanté, l'iodure de cétyle formé se solidifie, et pour le purifier on le fait fondre au bain-marie avec de l'eau que l'on renouvelle

---

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, t. VII, p. 1.

tant qu'elle devient acide. Finalement on le dissout dans l'alcool et on le fait cristalliser.

A l'état de pureté, l'iodure de cétyle est un corps blanc solide, fusible à 22 degrés, insoluble dans l'eau, très-soluble dans l'éther, soluble dans l'alcool bouillant, qui le laisse déposer en cristaux foliacés. Il est inflammable et brûle avec une flamme éclairante, en laissant dégager des vapeurs d'iode.

Chauffé à 250 degrés, il se décompose subitement en dégageant des vapeurs d'iode et d'acide iodhydrique, en même temps qu'il distille un liquide huileux, mélange de divers hydrogènes carbonés.

Les oxydes facilement réductibles décomposent l'iodure de cétyle. Lorsqu'on le chauffe à 200 degrés avec de l'oxyde de mercure, il distille des vapeurs épaisses d'iodure de mercure, et d'un liquide huileux qui se condense dans le récipient. Le résidu renferme un corps fusible à 50 degrés, probablement de l'éthal. La même réaction se passe à une température de 100 degrés environ avec l'oxyde d'argent. M. Fridau l'exprime par la formule suivante :

$$\underbrace{2(C^{32}H^{33}I)}_{\text{Éther cétyliodhydr.}} + 2HgO = \underbrace{C^{32}H^{34}O^{2}}_{\text{Éthal.}} + \underbrace{C^{32}H^{32}}_{\text{Cétène.}} + 2HgI.$$

La composition de l'iodure de cétyle est exprimée par la formule

$$C^{32}H^{33}I,$$

que l'auteur a déduite des analyses suivantes :

	Expériences.		Théorie.
Carbone....	54,58	C^{32}.......	54,57
Hydrogène..	9,58	H^{33}.......	9,38
Iode.......	»	I........	36,05
			100,00

Bromure de cétyle. — Ce composé a été préparé par l'action du phosphore et du brome sur l'éthal. On a opéré

comme dans la préparation de l'iodure. C'est un corps blanc solide, fusible à 15 degrés, non volatil, et renfermant

$$C^{32} H^{33} Br.$$

Sulfure de cétyle. — L'auteur a préparé cette combinaison en faisant bouillir du chlorure de cétyle avec une solution alcoolique de monosulfure de potassium. Quand la réaction est terminée, le sulfure de cétyle forme une couche huileuse qui surnage le liquide, et qui se solidifie par le refroidissement. Lavé à plusieurs reprises à l'eau bouillante, on le dissout dans l'alcool bouillant ou dans un mélange d'alcool et d'éther, qui le laisse cristalliser sous forme de petites paillettes brillantes.

Le sulfure de cétyle fond à 57°,5, et se solidifie à 54 degrés. Il se dissout très-facilement dans l'éther, moins facilement dans l'alcool bouillant, et à peine dans l'alcool froid. La solution alcoolique forme un précipité blanc dans une solution alcoolique d'acétate de plomb. Ce précipité se forme au bout de quelque temps à froid, et immédiatement à chaud.

Le sulfure de céthyle renferme

$$C^{32} H^{33} S;$$

cette formule se déduit des analyses suivantes :

	Expérience.		Théorie
Carbone......	79,36	C^{32}......	79,67
Hydrogène....	13,71	H^{33}......	13,69
Soufre.......	»	S.......	6,64
			100,00

Sulfhydrate de cétyle. — Lorsqu'on fait bouillir le chlorure de cétyle avec une solution alcoolique de sulfhydrate de potasse, il se forme du sulfhydrate de cétyle (mercaptan cétylique) ; on le purifie comme la combinaison précédente. Il est mélangé ordinairement avec un peu de sulfure de cétyle dont on peut le débarrasser en précipitant la solution

alcoolique et chaude du mélange, par une solution alcoolique d'acétate de plomb, ajoutant de l'eau, et traitant le précipité par l'éther. Le sulfhydrate de cétyle se dissout facilement dans l'éther, tandis que la combinaison du sulfure avec l'oxyde de plomb reste à l'état insoluble.

Le sulfhydrate de cétyle ressemble beaucoup au sulfure par ses propriétés physiques. Son point de fusion est situé à 50°,5. Ses dissolutions alcooliques précipitent, au bout de quelque temps, les dissolutions alcooliques des sels d'argent et du chlorure de mercure. L'oxyde de mercure ne paraît pas réagir sur ce composé.

La composition du sulfhydrate de cétyle est exprimée par la formule

$$C^{32} H^{34} S^2,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone......	74,55	74,45	C^{32}.....	74,42
Hydrogène....	12,92	12,99	H^{34}.....	13,18
Soufre.......	»	»	S^2.....	12,40

M. Fridau fait remarquer que ces analyses s'accordent aussi avec la formule

$$C^{32} H^{33} S^2$$

qui représente la composition du bisulfure de cétyle, et qui exige C 74,71 et H 12,84.

Éthal sodé. — Le sodium, comme le potassium, réagit sur l'éthal. A 110 degrés, il se dégage de l'hydrogène en abondance, et quand le métal ne dégage plus de gaz, on obtient par le refroidissement une masse jaune-grisâtre, fusible de 100 à 110 degrés. C'est de l'éthal dans lequel 1 équiv. d'hydrogène est remplacée par 1 équiv. de sodium.

L'auteur s'en est servi pour préparer l'oxyde de cétyle par la méthode de M. Williamson.

Oxyde de cétyle. — Par la réaction de l'iodure de cétyle

sur l'éthal sodé, il se sépare, à la température de 110 degrés, de l'iodure de sodium, et il se forme de l'oxyde de cétyle. On lave le produit de la réaction avec de l'eau, et on le dissout dans l'éther, d'où il cristallise en paillettes brillantes. On le purifie ensuite par plusieurs cristallisations dans l'alcool.

L'oxyde de cétyle renferme

$$C^{32}H^{33}O;$$

cette formule se déduit des analyses suivantes :

	Expériences. I.	Expériences. II.		Théorie.
Carbone......	82,01	82,04	C^{32}.....	82,40
Hydrogène....	14,31	14,16	H^{33}.....	14,17
Oxygène......	3,68	3,80	O......	3,43
	100,00	100,00		

Il fond vers 55 degrés, et se solidifie entre 53 et 54 degrés en une masse cristalline rayonnée. C'est une combinaison très-stable, inaltérable, même à chaud, par l'acide nitrique et l'acide chlorhydrique. L'acide sulfurique concentré la détruit. Lorsqu'on la chauffe, elle se décompose partiellement; cependant la plus grande partie distille sans altération vers 300 degrés.

Aldéhyde cétylique. — Cette substance ressemble beaucoup à la précédente. On l'obtient par la réaction du bichromate de potasse et de l'acide sulfurique étendu sur l'éthal. La masse noircit, et quand la réaction est terminée, on fait bouillir le produit avec de l'eau jusqu'à ce que celle-ci ne se colore plus; puis, avec de l'alcool faible; ensuite on le dissout dans l'éther et on le précipite par l'alcool. Enfin, on le fait cristalliser à plusieurs reprises, en le dissolvant dans l'alcool bouillant.

L'aldéhyde cétylique est une substance cristalline, fondant à 52 degrés, et se prenant en une masse solide et rayonnée à 50 degrés. A 160 degrés, elle commence à brunir;

elle paraît difficilement volatile. Sa composition s'exprime par la formule

$$C^{32} H^{32} O^{2},$$

déduite des analyses suivantes :

	Expériences. I.	II.		Théorie.
Carbone......	79,59	79,51	C^{32}.....	80,00
Hydrogène....	13,32	13,16	H^{32}.....	13,33
Oxygène......	»	»	O^{2}.....	6,67
				100,00

Tous les essais que l'auteur a tentés pour combiner ce corps avec l'ammoniaque ou avec l'aniline sont demeurés sans résultat.

Tricétylamine. — L'auteur a obtenu cette combinaison qui représente de l'ammoniaque, dans laquelle 3 équivalents d'hydrogène ont été remplacés par 3 équivalents de cétyle, en opérant de la manière suivante : Il a fait passer, pendant plusieurs heures, un courant de gaz ammoniac dans de l'iodure de cétyle maintenu en fusion à une température de 180 degrés. Il se précipite de l'iodure d'ammonium sous forme d'un dépôt blanc pulvérulent. La base ammoniacale est purifiée par cristallisation dans l'alcool bouillant, d'où elle se dépose en aiguilles blanches et fines. Ces cristaux fondent à 39 degrés, et la masse fondue se solidifie irrégulièrement à 33 degrés.

La tricétylamine se combine avec les acides en formant des combinaisons solubles dans l'alcool et dans l'éther, mais complétement insolubles dens l'eau; le chlorhydrate cristallise de sa solution alcoolique en aiguilles brillantes, plus difficilement fusibles, mais plus solubles dans l'alcool que la base elle-même. En décomposant une solution alcoolique bouillante de ce chlorhydrate par la potasse, la base se sépare et vient nager à la surface du liquide sous la forme d'une couche huileuse fondue. L'auteur a remarqué qu'il

est difficile de lui enlever les dernières portions d'acide chlorhydrique.

La composition de la tricétylamine est représentée par la formule

$$C^{96}H^{99}Az = \left.\begin{matrix} C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \end{matrix}\right\} Az,$$

qui se déduit des analyses suivantes :

	Expérience.		Théorie
Carbone......	83,49	C^{96}.....	83,60
Hydrogène....	11,49	H^{99}.....	14,37
Azote........	»	Az.....	2,03

Une solution alcoolique de chlorure de platine fait naître dans la solution alcoolique de chlorhydrate de tricétylamine un précipité pulvérulent jaune-isabelle, peu soluble dans l'alcool, tout à fait insoluble dans l'eau. Ce précipité renferme 11,37 pour 100 de platine; ce qui s'accorde avec la formule

$$\left.\begin{matrix} C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \\ C^{22}H^{33} \end{matrix}\right\} Az, HCl, PtCl^2,$$

qui exige 11,19 pour 100 de platine.

Cétylophénylamine. — L'auteur obtient cette base en faisant réagir au bain-marie environ équivalents égaux d'aniline et d'iodure de cétyle. Il se forme de l'iodhydrate d'aniline et de la cétylophénylamine. Après avoir séparé le sel d'aniline à l'aide de l'éther et de l'eau, on transforme la base en chlorhydrate, et l'on décompose ce sel par la potasse caustique. La base mise en liberté est soluble dans l'alcool, et on peut l'obtenir cristallisée en écailles brillantes qui fondent à 42 degrés, et se solidifient de nouveau à 28 degrés en une masse cristalline.

La cétylophénylamine est insoluble dans l'eau, facilement soluble dans l'éther et dans l'alcool; elle ne précipite

pas les sels métalliques et ne réagit pas sur les couleurs végétales. Elle se combine cependant avec les acides pour former des combinaisons cristallisables. Le chlorhydrate et le nitrate cristallisent de leurs dissolutions en aiguilles blanches brillantes. L'oxalate forme des aiguilles entrelacées. Des solutions alcooliques de chlorhydrate de cétylophénylamine ne forment pas de précipité; mais lorsqu'on ajoute de l'eau, un sel double insoluble dans l'eau se précipite sous la forme de flocons jaunes orangés.

La base purifiée a donné les résultats suivants à l'analyse:

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone......	83,47	83,11	C^{44}.....	83,28
Hydrogène....	12,41	12,43	H^{39}.....	12,30
Azote........	»	»	Az.....	4,42
				100,00

Ces nombres s'accordent avec la formule

$$C^{34}\,H^{39}\,Az = \left\{\begin{matrix} C^{32}\,H^{33} \\ C^{12}\,H^{5} \\ H \end{matrix}\right\} Az,$$

qui a été vérifiée par l'analyse du sel de platine

$$C^{34}\,H^{39}\,Az,\ H\,Cl,\ PtCl^{2}.$$

Ce sel renferme 19 pour 100 de platine; la formule précédente exige 18,86 pour 100.

Bicétylophénylamine. — Cette base a été obtenue par l'action de l'iodure de cétyle sur la cétylophénylamine. Lorsqu'on mélange les deux substances dans le rapport des équivalents et qu'on expose le mélange à une température d'environ 110 degrés, il se forme l'iodhydrate de la nouvelle base. L'auteur a essayé de purifier ce sel par des lavages à l'alcool froid et par des cristallisations dans l'alcool bouillant; mais il fait observer que cette opération réussit très-difficilement, et que même il lui a été impossible d'isoler la base à l'état de pureté. La solution alcoolique du chlorhy-

drate donne avec le chlorure de platine un précipité jaune pâle, soluble dans l'éther. Ce sel double, purifié par cristallisation dans l'éther, a été soumis à l'analyse. Il renferme :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone......	61,78	»	C^{76}.....	61,03
Hydrogène....	9,58	»	H^{72}.....	9,64
Azote........	»	»	Az.....	1,87
Chlore.......	»	»	Cl^{3}.....	14,25
Platine.......	13,66	13,52	Pt.....	13,21
				100,00

Sa composition est par conséquent exprimée par la formule

$$C^{76}H^{71}Az, HCl, PtCl^{2} = \left\{\begin{matrix} C^{32}H^{33} \\ C^{32}H^{33} \\ C^{12}H^{5} \end{matrix}\right\} Az, HCl, PtCl^{2}.$$

Appareil pour la détermination de l'Acide carbonique ; par M. Max. Schaffner (1).

M. Schaffner a proposé une modification de l'appareil de MM. Will et Fresenius pour la détermination de l'acide carbonique ; voici comment il dispose le petit appareil qu'il emploie, et qui, en raison de sa légèreté, peut être pesé facilement sur une balance de précision.

En A est un petit tube, bouché par un bout, dans lequel on introduit la substance à analyser ; l'auteur s'est assuré que 3 décigrammes de matière suffisent pour une détermination. Après la pesée, qui peut se faire dans le tube A lui-même, on humecte la substance avec un peu d'eau, et l'on bouche le tube avec le bouchon *c*, percé de deux trous qui reçoivent les

(1) *Annalen der Chemie und Pharmacie*, nouvelle série, tome VI, page 335.

tubes *g* et *r*. Le tube *g* traverse le bouchon *d* qui sert à boucher le tube B.

B est un tube bouché que la figure représente en grandeur naturelle. Il est rempli d'acide sulfurique jusqu'à la hauteur indiquée.

Le tube *g* peut être fermé par un petit tube de caoutchouc *k*, que l'on peut serrer sur un bout de baguette de verre. Le bouchon *d* est traversé par le tube *i*, qui livre passage à l'acide carbonique qui se dégage. Enfin, les deux tubes *g* et *i* sont reliés par un petit fil de cuivre dont l'extrémité se recourbe en crochet, et qui sert à suspendre l'appareil dans la balance.

Lorsque l'appareil est disposé de cette manière, on aspire un peu d'air par le tube *i*; l'air contenu dans les deux tubes B et A se raréfie, et lorsqu'on le laisse rentrer par le tube *i*, la pression extérieure fait remonter l'acide sulfurique dans le petit tube latéral *r*, et en fait entrer une certaine quantité dans le tube A.

Le carbonate est décomposé, l'acide carbonique s'échappe par le tube *r*, et se dessèche dans l'acide sulfurique.

Quand la décomposition est terminée, on desserre le tube *s*, et on l'enlève, puis on aspire, par le tube *i*, tout l'acide carbonique qui reste dans l'appareil, et l'on pèse (1).

---

(1) Quand on opère sur de petites quantités, l'hygroscopicité du bouchon *d*, qui offre à l'air une large surface, peut constituer une légère cause d'erreur.
(A. W.)

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

De l'action des Aimants sur les corps cristallisés ; par MM. Tyndall et Knoblauch (1).

PREMIER MÉMOIRE.

Dans ses premières recherches sur les cristaux, M. Plücker avait annoncé que dans les cristaux négatifs, l'axe optique tendait à s'écarter de la ligne des pôles, et que dans les cristaux positifs il tendait à s'en rapprocher, absolument comme si à l'action magnétique ou diamagnétique propre à la substance venait s'ajouter l'attraction ou la répulsion exercée sur l'axe. En répétant les expériences de ce physicien, MM. Tyndall et Knoblauch ont été conduits à des résultats qui ne permettent pas de regarder la loi précédente comme générale.

En effet, il résulterait de cette loi que lorsque le mode de suspension du cristal est tel, que l'axe se trouve dans le prolongement du fil de suspension, la structure cristalline ne doit plus exercer d'influence sur les phénomènes. Or une plaque circulaire de spath, taillée perpendiculairement à l'axe, suspendue entre les pôles d'un électro-aimant de façon que l'axe soit vertical, prend dans toutes les expériences une direction constante. De même, un cube de tourmaline ou de béryl, suspendu de la même façon, se comporte de diverses manières, suivant que l'un ou l'autre de ses deux couples de faces latérales fait face aux pôles de l'électro-aimant. Ces corps ne peuvent donc pas être assimilés, comme l'avait annoncé M. Plücker, à des disques ou à des cubes de verre.

(1) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXVI, p. 178; février 1850.

En étudiant de plus près les propriétés du spath, MM. Tyndall et Knoblauch observèrent les phénomènes suivants :

Ils firent tailler onze plaques circulaires parallèlement à l'axe dans onze cristaux différents et les soumirent successivement à l'action du magnétisme, la suspension étant telle, que l'axe fût horizontal. Cinq de ces plaques se dirigèrent de manière que l'axe fût perpendiculaire à la ligne des pôles; six autres prirent la position à angle droit de la précédente. En taillant ensuite dans les mêmes cristaux des plaques parallèles aux faces naturelles du rhomboèdre, ils reconnurent que les plaques prises dans les cristaux dont l'axe semblait être repoussé se disposaient de façon que la bissectrice de l'angle des deux plans de clivage non parallèles à la plaque fût parallèle à la ligne des pôles; dans les autres plaques, cette bissectrice se trouvait donc perpendiculaire à la ligne des pôles. Enfin, en réduisant les plaques en poudre fine, afin de détruire toute influence de la structure cristalline, MM. Tyndall et Knoblauch reconnurent que les cinq premières plaques étaient diamagnétiques, et les six autres magnétiques.

Ainsi l'ensemble de ces expériences était en contradiction avec la loi générale posée par M. Plücker, et semblait indiquer que les phénomènes dépendaient plutôt des plans de clivage que des axes de cristallisation. L'objet du second Mémoire de MM. Tyndall et Knoblauch a été d'approfondir la question, et de déterminer exactement l'influence des plans de clivage.

SECOND MÉMOIRE (1).

MM. Tyndall et Knoblauch commencent par citer un assez grand nombre de faits qui viennent s'ajouter aux faits contenus dans le Mémoire précédent pour contredire les

(1) *Philosophical Magazine*, 3e série, t. XXXVII, p. 1; juillet 1850.

lois énoncées par M. Plücker. Nous allons résumer rapidement cette partie de leur travail.

Nitrate de soude.—Ce cristal est rhomboédrique et diamagnétique comme le carbonate de chaux ; il se comporte d'ailleurs exactement de la même manière.

Dolomite (carbonate de chaux, de fer et de manganèse). — Ce cristal est magnétique et négatif ; néanmoins son axe se place toujours parallèlement à la ligne des pôles.

Carbonate de fer. — Si l'on suspend un rhomboèdre de ce cristal entre les pôles d'un électro-aimant, de façon que l'axe soit horizontal, l'axe se dirige suivant la ligne des pôles. Si l'on clive un losange mince parallèle à l'une des faces et qu'on le suspende de manière que la diagonale qui joint les deux angles obtus soit verticale, l'autre diagonale prend la position équatoriale, comme si le cristal était diamagnétique, et par conséquent l'axe optique qui se trouve dans un plan perpendiculaire à cette seconde diagonale prend la position axiale. Si l'on change la suspension de manière que la diagonale qui joint les sommets des deux angles aigus devienne verticale, la seconde diagonale prend une position inclinée sur la ligne des pôles, et l'on reconnaît avec un peu d'attention que dans cette situation du cristal l'axe est dirigé suivant la ligne des pôles. Dans toutes ces diverses expériences, la loi de M. Plücker conduirait à des conséquences exactement opposées ; le cristal étant négatif, son axe devrait s'éloigner de la ligne des pôles.

Oxyde de fer.— Mêmes phénomènes, encore plus marqués.

Quartz. — Résultats incertains.

Dichroïte. — Les expériences ont été faites avec un fragment taillé en forme de cube. La bissectrice de l'angle des deux axes s'est toujours placée suivant la ligne des pôles. Suivant M. Plücker, elle aurait dû se placer à angle droit, le cristal étant négatif.

Sulfate de baryte. — Ce cristal est positif et a la forme

d'un prisme rhombique. L'axe du prisme est la bissectrice de l'angle des axes optiques. Si la suspension est telle que l'axe soit horizontal, cet axe prend la position axiale ou la position équatoriale, suivant que le fil de suspension est fixé sur un angle aigu ou sur un angle obtus.

Sulfate de strontiane. — Mêmes phénomènes.

Sulfate de zinc. — Ce cristal est négatif, et cependant la bissectrice de l'angle des axes se place parallèlement à la ligne des pôles.

Topaze. — L'action est très-faible et ne peut être observée avec certitude qu'à la condition de se servir d'échantillons parfaitement purs et parfaitement nettoyés. MM. Tyndall et Knoblauch ont fait bouillir tous leurs cristaux dans l'acide chlorhydrique et les ont ensuite nettoyés avec du sable blanc.

Tous les échantillons étudiés se sont dirigés de manière que l'axe fût parallèle à la ligne des pôles. Les phénomènes compliqués, annoncés par M. Plücker, ne se sont fait voir qu'avec des cristaux imparfaitement purifiés. Enfin, l'étude optique de la topaze a paru la classer parmi les cristaux positifs; M. Plücker l'avait rangée parmi les cristaux négatifs.

Sucre. — Cristal négatif; le plan des deux axes se met toujours dans une position parallèle à la ligne des pôles.

Cyanure jaune de potassium. — Cristal positif : le plan des deux axes se dispose perpendiculairement à la ligne des pôles.

D'aussi nombreuses exceptions ne permettent pas de conserver les lois admises par M. Plücker.

MM. Tyndall et Knoblauch s'occupent ensuite de discuter les vues théoriques émises par M. Faraday dans le Mémoire où il s'est spécialement occupé du bismuth. Nous croyons inutile d'analyser cette partie de leur travail; nous en extrairons seulement quelques expériences qui conduisent à des conclusions importantes.

Ces expériences ont pour objet d'imiter artificiellement les propriétés des cristaux, et de faire voir que tous les phénomènes peuvent s'expliquer sans imaginer de nouvelles forces, en tenant compte seulement de la distribution intérieure des polarités magnétiques ou diamagnétiques. Soit, par exemple, un disque circulaire de pâte de farine, traversé par de petits fils de fer perpendiculaires à son plan. La masse entière est magnétique, et cependant si on la suspend de façon qu'un de ses diamètres soit vertical, elle se comporte en apparence comme un corps diamagnétique; mais en réalité c'est l'action des fils de fer qui domine et qui tend à placer tous les fils parallèlement à la ligne des pôles. Si l'on substitue des fils de bismuth aux fils de fer, le résultat est exactement inverse, par une raison analogue.

« N'est-il pas possible de concevoir, disent les auteurs, un arrangement des particules d'un corps magnétique ou diamagnétique qui soit susceptible de produire des effets semblables? Si les forces magnétiques et diamagnétiques sont attachées aux particules de la matière, n'est-il pas raisonnable d'en conclure que plus ces particules seront rapprochées, plus sera facile la transmission de l'action de ces forces à travers le corps? Telle est précisément la cause qui détermine les résultats des expériences précédentes; les forces magnétiques ou diamagnétiques agissent plus facilement, suivant la direction des fils de fer ou du bismuth que suivant la direction perpendiculaire, où la continuité de la masse est interrompue. Par conséquent, si dans une masse magnétique ou diamagnétique il existe une direction suivant laquelle les particules soient plus rapprochées que suivant toute autre, ne pouvons-nous pas conclure que cette ligne ne signalera pas les mêmes propriétés que la direction des fils de fer ou de bismuth dans l'expérience précédente?...

» Si les preuves par analogie ont quelque valeur, nous en pouvons donner de très-fortes. Par exemple, prenez du

bismuth pulvérisé, faites-en une pâte avec de l'eau gommée et formez-en un petit cylindre de 1 pouce de largeur, sur $\frac{1}{4}$ de pouce d'épaisseur. Suspendez-le entre les pôles d'un électro-aimant; il prendra la position équatoriale comme un barreau ordinaire de bismuth. Comprimez-le ensuite, de façon à en faire une plaque, et suspendez-le de nouveau entre les pôles; la plaque prendra la position axiale, bien que sa longueur soit dix fois fois plus grande que son épaisseur.

» Réduisez en poudre fine un fragment de carbonate de fer et formez-en un cylindre comme il vient d'être dit. Suspendez-le entre les pôles : il prendra la position axiale, comme un corps magnétique ordinaire; comprimez-le et suspendez-le de nouveau, il prendra la position équatoriale, en s'écartant des pôles absolument comme s'il était *violemment repoussé*.

» Voilà donc des phénomènes de rapprochement et d'éloignement dont la cause est évidente. Dans chaque cas, la ligne des moindres distances des particules est perpendiculaire à la surface de la plaque, et c'est cette ligne qui se dispose parallèlement ou perpendiculairement à la ligne des pôles, suivant que le corps est magnétique ou diamagnétique. Ne peut-il pas se présenter des phénomènes semblables dans les corps naturels? ne doit-il même pas s'en présenter nécessairement? car toutes les fois qu'une masse n'est pas parfaitement homogène, les forces magnétiques agissent toujours plus fortement suivant une direction que suivant les autres. L'existence de cette direction doit donc être la règle et non pas l'exception. Nous proposerons de l'appeler *ligne de polarité élective*. »

MM. Tyndall et Knoblauch sont ainsi conduits à un principe qui leur paraît propre à rendre compte de toutes les propriétés des cristaux. Ils l'énoncent comme il suit :

Si l'arrangement des particules d'un corps est tel qu'elles soient inégalement rapprochées suivant diverses directions,

la ligne de plus grand rapprochement sera celle suivant laquelle les forces magnétiques s'exerceront avec le plus d'énergie. Si le corps est magnétique, cette ligne prendra la position axiale ; elle prendra la position équatoriale, si le corps est diamagnétique.

Ce principe n'est pas, aux yeux des auteurs, une pure hypothèse, car ils croient pouvoir le justifier en examinant non pas seulement la forme des cristaux soumis à l'expérience, mais aussi la position des plans de clivage. Dans tous les cristaux étudiés qui n'ont qu'un seul clivage ou qui du moins ont un clivage plus évident que tous les autres, les lignes de polarité élective sont parallèles aux plans de clivage. Ces plans se disposent donc parallèlement ou perpendiculairement à la ligne des pôles, suivant que le corps est magnétique ou diamagnétique. Cette relation a été vérifiée sur les cristaux suivants :

1°. *Cristaux magnétiques.* — Sulfate de nickel, scapolithe, béryl.

2°. *Cristaux diamagnétiques.* — Sulfate de magnésie, sulfate de zinc, salpêtre, topaze.

Or il est naturel de supposer que dans un cristal les molécules sont plus rapprochées dans le sens parallèle au clivage que dans le sens perpendiculaire, puisque le sens du clivage est le sens de leur plus grande cohésion. Le principe des lignes de polarité élective trouve alors une application évidente.

Il est d'ailleurs facile d'imiter artificiellement les propriétés d'un cristal à un seul clivage. On prend par exemple du papier à l'émeri, préparé avec un émeri magnétique, on en découpe un grand nombre de disques circulaires qu'on réunit avec de la gomme, de manière à former un cylindre central. Quelles que soient les dimensions de ce cylindre, le plan des disques, évidemment analogue au plan de clivage des cristaux, se place parallèlement à la ligne des pôles. Une expérience inverse se fait avec les corps diama-

gnétiques. On prend du papier très-fin, complétement dépourvu de magnétisme; on le recouvre de bismuth pulvérisé au moyen d'eau gommée, on le découpe en disques et on procède comme dans le cas du papier à l'émeri. On observe que les plans des disques se disposent toujours perpendiculairement à la ligne des pôles.

Si le cristal présente deux ou plusieurs clivages parallèles à une même droite, cette droite devient évidemment, dans l'hypothèse de MM. Tyndall et Knoblauch, la ligne de polarité élective, car on peut assimiler le cristal en quelque sorte à une série de prismes continus très-minces, parallèles à cette droite. S'il y a trois plans de clivage rectangulaires, les influences de ces trois plans s'annulent réciproquement, et le cristal se comporte comme un corps non cristallisé. Il en est de même si les clivages sont insensibles. Le premier cas est celui du sel gemme, le second celui du cristal de roche.

Dans le cas où il existe trois plans de clivage qui ne sont ni parallèles ni rectangulaires, l'explication est plus difficile. Tel est le cas du spath d'Islande. On peut cependant, en assimilant le cristal à un système de petits rhomboèdres égaux, reconnaître que ces rhomboèdres sont le plus rapprochés possible suivant la direction de l'axe optique, et que par conséquent cet axe doit être la ligne de polarité élective. On peut d'ailleurs imiter les propriétés du spath en prenant une certaine quantité de bismuth pulvérisé qu'on pétrit avec de la gomme, et que l'on comprime inégalement suivant trois directions rectangulaires.

Le Mémoire est terminé par une discussion des expériences de M. Plücker, d'où il semblerait résulter que l'action exercée sur les axes optiques varie avec la distance aux pôles de l'aimant moins vite que l'attraction magnétique ordinaire. Toutes ces expériences sont du genre de la suivante. On suspend un prisme de tourmaline entre les pôles d'un électro-aimant : il prend la position axiale. On éloigne

les pôles : le cristal prend la position équatoriale. L'attraction magnétique paraîtrait donc avoir diminué dans un plus grand rapport que la répulsion due à la structure cristalline. Or, en répétant cette expérience, MM. Tyndall et Knoblauch ont trouvé qu'elle ne réussissait qu'avec des électro-aimants terminés en pointe; si les extrémités de l'électro-aimant sont terminées par de larges surfaces, la tourmaline prend toujours la position équatoriale, quelle que soit la distance des pôles. Il en est de même dans les expériences analogues. Cette circonstance conduit à une explication très-simple. Avec des aimants terminés par de larges surfaces, l'intensité de l'action magnétique varie peu dans l'espace occupé par le cristal, et ses extrémités sont à peine plus attirées que les parties centrales. Il n'en est pas ainsi lorsque l'électro-aimant est terminé par deux armatures coniques. Les extrémités du cristal sont vivement attirées par les extrémités des armatures, qu'on peut regarder comme des centres magnétiques très-puissants et tendent à s'en rapprocher, quelle que soit la structure cristalline. Si l'on éloigne les pôles, l'action exercée sur les extrémités du cristal ne diffère plus beaucoup de l'action exercée sur les parties centrales, et l'influence de la structure devient manifeste.

JOURS.	9 HEURES DU MATIN.			MIDI.			3 HEURES DU SOIR.			9 HEURES DU SOIR.			THERMOMÈTR.		ÉTAT DU CIEL	VENTS
	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	Maxim.	Minim.	A MIDI.	à MIDI.
1	762,74	+18,6		762,38	+21,6		761,70	+21,0		762,41	+15,1		+22,0	+ 9,3	Beau..................	O. S. O.
2	762,82	+18,6		762,43	+21,3		761,60	+22,4		761,68	+17,8		+22,4	+11,5	Beau..................	N. O.
3	761,39	+18,7		760,38	+21,7		759,18	+22,2		759,28	+17,2		+22,6	+11,3	Beau.......	S. E.
4	758,69	+18,4		757,84	+22,6		757,27	+24,0		757,40	+20,4		+24,2	+12,4	Beau................	N. N. E.
5	756,13	+19,0		755,98	+21,0		755,82	+16,8		755,78	+15,0		+21,3	+16,6	Couvert.............	O.
6	755,56	+16,8		755,74	+17,6		755,49	+18,8		756,60	+16,3		+18,8	+14,5	Couvert....	O.
7	756,52	+17,0		755,92	+19,8		754,67	+20,0		756.50	+15,2		+20,8	+13,8	Éclaircies............	O.
8	753,79	+15,4		753,55	+18,2		753,57	+16,9		754,03	+14,8		+19,9	+14,8	Très-nuageux........	S. E.
9	753,04	+16,2		752,81	+18,7		752,69	+16,3		753,10	+14,0		+18,7	+13,8	Pluie.	E. S. E.
10	752,38	+15,9		751,98	+18,3		751,04	+16,4		750.40	+14,6		+18,4	+13,0	Couvert.............	N. O.
11	751,98	+15,7		752,48	+18,1		752,52	+18,2		754,37	+13,9		+20,5	+14,0	Très-nuageux.........	N. O.
12	755,68	+15,9		756,00	+16,2		756,61	+16,9		757,07	+14,0		+17,7	+11,3	Éclaircies...........	N. O.
13	757,27	+17,8		756,78	+18,8		756,27	+17,2		756,77	+14,4		+19,3	+10,3	Couvert............	O.
14	756,48	+15,9		755,97	+19,3		755,38	+19,0		754,23	+15,2		+19,4	+14,0	Couvert.............	O. S. O.
15	750,01	+15,7		748,79	+17,8		747,47	+16,5		746,42	+13,5		+17,9	+12,7	Couvert..............	S. O.
16	749,78	+14,0		750,86	+16,8		750,98	+15,9		752,26	+13,8		+16,9	+10,7	Couvert............	O.
17	752.01	+13,0		752,27	+13,9		752,57	+13,1		752,54	+12,2		+13,7	+11,9	Pluie.............. .	O.
18	749,42	+15,5		747,43	+21,2		744,78	+24,6		743,50	+19,0		+24,9	+11,7	Couvert.............	S.
19	743,57	+17,7		744,57	+20,7		745,22	+20,0		748,74	+15,3		+21,7	+15,7	Éclaircies...........	O. S. O.
20	752,33	+15.0		751,76	+18,0		750,87	+18,6		750,59	+15,4		+18,7	+12,6	Éclaircies.....	S. S. O.
21	753,92	+14,3		756,91	+15,8		757,95	+15,6		762,20	+10,3		+16.0	+11.8	Quelques nuages......	S. S. O.
22	767,00	+12,5		767,60	+14,8		767,52	+15,7		769.28	+11,7		+15,9	+ 8,5	Beau..............	N.
23	770,17	+11,2		770,07	+14,9		769,68	+15,5		769.37	+12,6		+16,2	+ 6,4	Nuageux	E. N. E.
24	768,64	+13,6		767,42	+17,0		765,75	+17,8		764,33	+13,9		+17,9	+ 8,1	Beau..........	N. E.
25	761,01	+13,5		759,84	+15,6		758,66	+16,6		757,27	+10,3		+16,9	+ 9,8	Nuageux............	E. N. E.
26	755,91	+13.7		755,32	+18,0		754 41	+18,2		754,95	+11,0		+19,6	+ 7,9	Nuages un peu épais..	E.
27	753,96	+14,5		752,83	+18,4		751,17	+19,8		748,52	+14,5		+20,0	+ 8,4	Beau................	E. S. E.
28	741,24	+14,5		741,22	+17,2		740,06	+16,7		741,45	+13,4		+18,7	+13,0	Couvert.............	S. O.
29	743,39	+12,6		742,98	+15,2		742,73	+14,1		744,59	+10,5		+16,3	+10,0	Couvert......... . .	S.
30	749,47	+11,8		751,94	+16,1		752,84	+16,0		754,04	+10,8		+16,2	+ 8,7	Éclaircies. ....,....	O. S. O.
1	757.26	+17,5		756,90	+20,1		756,30	+19.5		756,72	+16,0		+20,9	+13,1	... Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	751,85	+15.6		751,69	+18,1		751,27	+18,0		751,68	+14,7		+19,1	+12,5	... Moy. du 11 au 20	Cour. 7,515
3	756,47	+13,2		756,61	+16,2		756,08	+16,6		756,60	+11,9		+17,4	+ 9,3	... Moy. du 21 au 30	Terr. 6,907
	755,19	+15,4		755,07	+18,1		754,55	+18,0		754,99	+14,2		+19,1	+11,6	...Moyenne du mois......	+ 15°,4

RECHERCHES SUR LA COMPOSITION DE L'AIR ATMOSPHÉRIQUE;

PAR M. V. REGNAULT.

Lu à l'Académie des Sciences, le 7 juin 1852.

Les nombreuses analyses de gaz que nous eûmes à faire, M. Reiset et moi, dans nos recherches sur la respiration des animaux, me déterminèrent à faire une étude spéciale des procédés qui ont été appliqués jusqu'ici à ces analyses. J'imaginai une disposition d'appareil eudiométrique qui permet de faire ces analyses sur de petits volumes de gaz, en peu de temps, et avec une précision supérieure à celle qui a été atteinte jusqu'à ce jour. J'eus l'idée d'appliquer cette méthode à l'analyse de l'air atmosphérique, afin de décider une question qui est encore douteuse, malgré les recherches nombreuses auxquelles elle a donné lieu; savoir si l'air de notre atmosphère conserve une composition constante pendant toute l'année, et si cette composition est identique sur tous les points du globe.

Je ne m'arrêterai pas à faire l'historique de toutes les recherches qui ont été faites sur ce sujet; cet historique se trouve dans les Mémoires qui ont été publiés par divers savants pendant ces dernières années. J'exposerai immédiatement le programme que je m'étais tracé pour mon propre travail.

De l'air atmosphérique devait être recueilli dans un grand nombre de localités convenablement choisies à la surface du globe, le 1er et le 15 de chaque mois, à l'heure du midi vrai de chaque lieu, et pendant une année entière. Ces échantillons d'air devaient m'être adressés au Collége de France, où ils devaient être analysés dans des circonstances parfaitement identiques, avec le même appareil, et comparativement avec l'air recueilli à Paris. Chaque série d'ana-

lyses sur de l'air étranger se trouvait ainsi comprise entre des analyses faites sur de l'air recueilli à Paris, et pour lesquelles on employait le même gaz comburant. J'évitais ainsi les incertitudes que présentent nécessairement des analyses faites par des expérimentateurs différents et par des procédés divers.

Une première difficulté se présentait : il fallait trouver un procédé simple pour recueillir de l'air atmosphérique et le conserver sans altération. Ce procédé devait pouvoir être appliqué par des personnes peu habituées aux expériences scientifiques ; les appareils devaient être peu coûteux, et présenter peu de chance de casse dans le transport. Des expériences préliminaires me prouvèrent bientôt qu'il était impossible de conserver pendant quelque temps de l'air en présence d'une matière organique quelconque, en quelque petite quantité qu'elle fût, sans que cet air éprouvât une altération sensible dans sa composition. Le mastic à la résine, la cire, les graisses, le caoutchouc, etc., etc., produisent rapidement cette altération. On devra donc éviter, à l'avenir, de recueillir de l'air destiné à des analyses, dans des ballons munis de robinets.

Le procédé auquel je m'arrêtai, après quelques tâtonnements, est décrit dans une petite Note imprimée, qui fut remise ou envoyée à chacune des personnes qui voulurent bien me prêter leur concours dans cette entreprise. J'intercalai dans cette Note des figures représentant, aussi fidèlement que possible, les diverses opérations qui devaient être exécutées pour recueillir l'air. Je reproduis ici cette Note en entier, en faisant remarquer qu'elle était principalement destinée à des voyageurs.

Recherches sur la composition de l'air atmosphérique dans les différents points du globe.

« Nous ne savons pas encore aujourd'hui si la compo-
» sition de l'air atmosphérique est sensiblement la même

» dans les différents points du globe, ou si elle varie nota-
» blement avec les climats et suivant les saisons. Beaucoup
» de recherches ont déjà été faites pour résoudre cette im-
» portante question; mais elles n'ont pas atteint complé-
» tement leur but, parce que les analyses étaient toujours
» faites isolément, par des observateurs divers, le plus sou-
» vent au moyen de méthodes différentes, qui ne présen-
» taient pas elles-mêmes le degré de précision nécessaire.
» Le problème me paraît aujourd'hui susceptible d'une
» solution définitive, et j'espère même qu'elle ne se fera
» pas longtemps attendre, si les voyageurs veulent me prê-
» ter leur concours.

» J'ai organisé des prises d'air dans un grand nombre de
» localités, le 1er et le 15 de chaque mois (calendrier gré-
» gorien) *au midi vrai du lieu*. L'air, renfermé dans des
» tubes hermétiquement fermés, m'est envoyé au Collége
» de France, où il est analysé par une méthode précise qui
» s'exécute dans un même appareil. Je n'ai pu choisir pour
» stations que les grandes villes, et principalement celles
» où existent des Académies, des Universités ou d'autres
» établissements scientifiques. Mais on conçoit combien il
» serait important que l'on pût étendre cette série de recher-
» ches à l'étude de la constitution de l'air qui recouvre les
» contrées incultes on la surface des grandes mers.

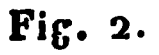
» Je vais donner dans cette petite Note une instruction
» pratique pour guider les voyageurs qui voudront bien me
» seconder dans ce travail, et recueillir de l'air dans les
» contrées qu'ils traverseront.

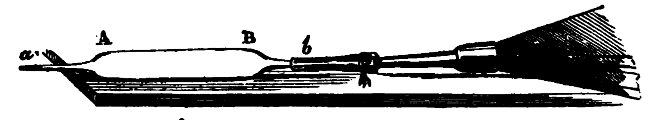
» Ils emploieront pour cela des tubes de verre AB ter-
» minés par deux pointes ouvertes A*a* et B*b*. Ces pointes
» effilées sont très-fragiles. Pour éviter qu'elles ne soient
» cassées pendant le transport, nous les recouvrons par
» deux petites cloches C, que nous mastiquons par-dessus,
» comme dans la *fig.* 1. Chaque tube de verre, ainsi pré-
» servé, est placé dans un étui en carton.



Fig. 1.

» Pour faire une prise d'air, on ramollit le mastic, on » détache les deux petites cloches et l'on met une des par- » ties effilées en communication avec un soufflet. A cet » effet, on fixe sur le tube du soufflet une petite tubulure en » caoutchouc, *fig.* 2; on introduit dans la même tubulure la


Fig. 2.



» partie effilée B*b* du tube de verre, puis on fait agir lente- » ment le soufflet pendant trois ou quatre minutes. On re- » nouvelle ainsi l'air du tube, et l'on remplit celui-ci d'un » air identique avec celui qui existe en ce moment dans la » localité.

» Il faut maintenant fermer hermétiquement le tube. » Pour cela on sort la pointe B*b* de la tubulure en caout- » chouc, *fig.* 3, on chauffe au point *d* la pointe étirée B*b*

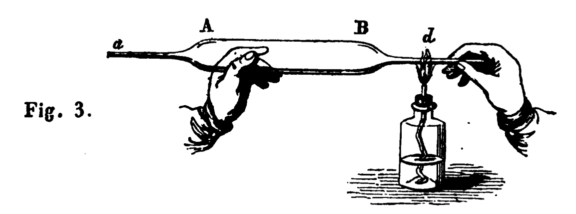


Fig. 3.

» dans la *partie supérieure* de la flamme d'une lampe à » alcool, en ayant bien soin que la flamme n'approche pas » de l'origine du tube, et lorsque le verre s'est ramolli » en *d*, on tire doucement la pointe par l'extrémité pour » la détacher du tube, sans sortir le point *d* de la flamme. » Le tube se trouve ainsi fermé d'un côté. On le ferme

» exactement de la même manière à son autre extrémité.

» On remastique les petites cloches sur les pointes fer-
» mées, afin de les préserver, et l'on replace le tube dans
» son étui.

» Il est essentiel de coller sur chaque tube une étiquette
» sur laquelle on inscrira :

» 1°. La date de la prise d'air;

» 2°. Le nom de la localité, ou la latitude et la longi-
» tude si c'est en pleine mer;

» 3°. La hauteur du baromètre et la température, si ces
» observations sont possibles;

» 4°. La direction du vent.

» Il est à désirer que les prises d'air soient faites le 1er et
» le 15 de chaque mois, à l'heure de midi du lieu, parce
» qu'elles se rapportent alors à celles qui ont lieu dans les
» stations fixes. Cette prescription n'est cependant pas
» rigoureuse. Il sera souvent convenable de prendre de l'air
» à d'autres moments, par exemple lorsque le voyageur se
» trouvera au milieu des mers, à distance à peu près égale
» des continents, ou qu'il sera momentanément dans une
» localité insalubre, pour laquelle l'étude de la composi-
» tion de l'air présentera un intérêt tout spécial. Il est im-
» possible d'ailleurs de donner à cet égard des recomman-
» dations absolues. Le choix des localités dans lesquelles il
» conviendra de recueillir de l'air doit être laissé à la saga-
» cité du voyageur.

» Les tubes renfermant l'air à analyser doivent m'être
» adressés *par une voie sûre* au Collége de France, à Paris.

» Novembre 1847. »

Un grand nombre de lots, composés de trente tubes renfermés dans leurs étuis, furent adressés à des savants, habitant divers centres scientifiques; d'autres furent envoyés aux principaux consulats de France, avec une recommandation spéciale de M. le Ministre des Affaires étrangères;

enfin, un certain nombre de ces lots furent remis à des officiers de la marine royale, qui devaient commander des stations dans des contrées lointaines.

Malheureusement, les événements politiques de 1848 vinrent déranger ces dispositions. La plupart des tubes qui avaient été envoyés à leur destination, ceux qui se trouvaient encore au ministère des Affaires étrangères, furent perdus. Il était difficile, à cette époque, de songer à rétablir immédiatement une base d'opérations aussi large. Je devais ces explications à l'Académie, pour lui montrer quelles sont les circonstances qui ont fait échouer le projet d'expériences que je lui ai exposé dans sa séance du 7 février 1848.

J'ai continué néanmoins à analyser l'air atmosphérique à Paris pendant toute l'année 1848; un grand nombre d'analyses ont été faites sur de l'air recueilli en différents points de la France, en Suisse, à Berlin, à Madrid, dans la Méditerranée. J'ai analysé également un grand nombre d'échantillons d'air recueilli dans les contrées les plus lointaines par des voyageurs et par des officiers de marine, auxquels je me plais à présenter ici publiquement mes remercîments. Je citerai spécialement:

M. le capitaine de la marine royale anglaise James Ross, qui a recueilli vingt-huit échantillons d'air pendant son voyage dans les contrées polaires, à la recherche de l'équipage du capitaine Franklin;

M. Clérin, enseigne de vaisseau à bord de la corvette *l'Oise*, qui, sur l'ordre de M. Febvrier-des-Pointes, commandant la station des Indes, a recueilli onze échantillons d'air dans les mers des Indes, de la Chine et sur les côtes d'Afrique : l'ordre de faire ces prises d'air avait été donné par notre confrère M. Arago, alors Ministre de la Marine;

M. le Dr Castagnet, qui a recueilli cinq échantillons d'air pendant une traversée de Liverpool à la Vera-Cruz;

M. d'Elissalde, capitaine de frégate, qui a recueilli dix-

sept échantillons d'air dans la rade de Toulon, et dans la Méditerranée entre Toulon et Alger;

M. Fourrichon, capitaine de vaisseau, qui a recueilli huit échantillons d'air dans les océans Atlantique et Pacifique;

Enfin, M. Wisse, dont le nom est connu de l'Académie, et qui a bien voulu, à ma prière, recueillir de l'air au sommet du Pichincha, dans la république de l'Équateur.

Les nombreux observatoires météorologiques que l'empereur de Russie a fait établir sur son immense territoire d'Europe et d'Asie, devaient naturellement être compris dans le grand réseau d'expériences que j'avais projeté. M. Kuppfer, directeur général de ces observatoires, s'est associé avec empressement à mon projet; je lui ai adressé plusieurs centaines de tubes et des appareils eudiométriques qui ont été payés par l'empereur. Les prises d'air ont dû commencer à partir du 1er janvier 1852, et les analyses sont exécutées par M. Moritz, directeur de l'observatoire de Tifflis, qui a travaillé longtemps dans mon laboratoire, et qui est fort exercé dans ce genre d'expériences.

Je ne m'arrêterai pas à décrire mes procédés d'analyses; ils ont été exposés, avec tout le développement désirable, dans le Mémoire sur la respiration, que j'ai publié en collaboration avec mon ami M. J. Reiset (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXVI, page 329). J'insisterai seulement sur l'obligation que devra s'imposer tout expérimentateur, de vérifier l'exactitude des divisions métriques tracées sur les tubes de son appareil, et la verticalité parfaite des tubes. Sans cette précaution, les séries d'expériences faites avec des appareils différents pourraient présenter de petites différences constantes, que l'on serait conduit à attribuer à des différences de composition de l'air atmosphérique.

Il est convenable également d'opérer toujours, à peu près, sur le même volume d'air et de gaz hydrogène; les

résultats sont ainsi plus rigoureusement comparables, et l'on évite les petites incertitudes qui peuvent provenir de l'inexactitude de la loi de Mariotte. Dans nos expériences, les volumes relatifs de l'air et de l'hydrogène étaient 1 et $\frac{2}{3}$.

La détermination exacte de la quantité d'acide carbonique contenu dans l'air eût présenté un grand intérêt, mais cette détermination ne peut pas se faire sur de l'air qui a séjourné longtemps dans des tubes, parce que le verre absorbe une portion de l'acide carbonique.

Je me suis assuré par des expériences nombreuses qu'il était inutile, dans les analyses eudiométriques par combustion, de débarrasser l'air de la petite quantité d'acide carbonique qu'il contient dans son état normal. Dans la combustion par l'hydrogène en excès, la plus grande partie de cet acide carbonique se change en oxyde de carbone; mais il n'en résulte pas de changement de volume, parce que 1 volume de gaz acide carbonique fait disparaître 1 volume d'hydrogène, mais produit 2 volumes de gaz oxyde de carbone.

Une grande partie des analyses que je vais transcrire ont été faites par moi-même. Les autres ont été exécutées dans le même appareil par de jeunes savants qui travaillent dans mon laboratoire; mais leurs résultats n'étaient admis qu'à partir du moment où leurs analyses concordaient parfaitement avec les miennes. Je dois citer, comme m'ayant plus particulièrement aidé dans ce travail, MM. Izarn, Soret de Genève, et Moritz de Pétersbourg.

Tableau N° I. — *Analyses d'air recueilli à Paris.*

1847.				
14 décembre.	Sur le balcon du Collége de France.	Midi.	20,987	
»	»	3. 0 soir.	20,952	20,957
»	»	6. 0 soir.	20,999	
18 décembre.	Au sommet du Panthéon..........	Midi.	20,962	20,963 (*)
»	Observatoire du Collége de France.	»	20,956	20,939

(*) Neige.

ite.] **Tableau N° I.** — *Analyses d'air recueilli à Paris.*

847.				
écembre.	Place de la Concorde..............	11. o soir.	20,953	
»	Observatoire du Collége de France.	11. o soir.	20,948	
écembre.	»	Midi.	20,939	20,930
»	»	4.30 soir.	20,984	20,967
lécembre.	»	6.15 matin.	20,949	
»	Sommet du Panthéon.............	Midi.	20,959	
»	Choisy-le-Roi. L'air est recueilli à 0^m,10 au-dessus du niv. de la Seine	1.40 soir.	20,966	
»	Esplanade de Vincennes.........	1 45 soir.	20,945	
»	Esplanade de Vincennes, sous bois.	2.15 soir.	20,947	
»	Au-dessus d'une pièce de blé en herbe.	Midi.	20,980	20,992
1848.				
janvier.	Cour du Collége de France........	»	20,913	
»	Observatoire du Collége de France.	»	20,934	
»	»	»	20,929	
»	»	»	20,948	
»	»	»	20,943	
»	»	»	20,956	
»	Choisy-le-Roi..................	»	20,948	
»	Observatoire du Collége de France.	»	20,981	
»	»	»	20,948	
»	»	»	20,957	
»	»	»	20,963	
»	Choisy-le-Roi..................	»	20,947	
»	Observatoire du Collége de France.	»	20,970	20,968
»	»	»	20,952	
»	Panthéon......................	»	20,953	
»	Observatoire du Collége de France.	»	20,986	
»	Versailles......................	»	20,936 (*)	
»	»	9. o matin.	20,922	
»	»	3. o matin.	20,948	
»	»	6. o soir.	20,954	
»	»	Minuit.	20,992	20,993
»	»	3. o soir.	20,998	
»	»	6. o matin.	20,952	
»	»	9. o soir.	20,908 (**)	
»	Observatoire du Collége de France.	»	20,948	
»	»	»	20,975	
»	»	Midi.	20,961	

(*) Cet air avait été recueilli à Versailles par MM. Bérigny et Hœghens.
(**) Le tube était bouché avec un liége enveloppé de cire ; l'air avait donc perdu, très-probablement, une tite partie de son oxygène.

[Suite.] Tableau N° I. — *Analyses d'air recueilli à Paris.*

1848.				
19 janvier.	Observatoire du Collége de France.	Midi.	20,970	20,9
20 »	»	»	20,988	
21 »	»	»	20,987	
22 »	»	»	20,969	
23 »	»	»	20,968	
24 »	»	»	20,965	
25 »	»	»	20,970	
26 »	»	»	20,936	
27 »	»	»	20,926	20,9
28 »	»	»	20,940	
29 »	»	»	20,973	
30 »	»	»	20,958	
31 »	»	»	20,929	
1 février...	»	»	20,953	
5 »	»	»	20,937	20,9
1 février...	Versailles......................	Minuit.	20,948	
»	»	3. o matin.	20,938	
»	»	6. o matin.	20,919	
»	»	9. o matin.	20,960	
»	»	Midi.	20,918	
»	»	3. o soir (*)	»	
»	»	6. o soir.	20,956	
»	»	9. o soir.	20,932	
10 février...	Observatoire du Collége de France.	Midi.	20,967	
15 »	»	»	20,970	
20 »	»	»	20,928	
25 »	»	9 o m. (**).	20,948	20,9
27 »	»	Midi (***).	20,956	
1 mars.....	»	»	20,939	20,9
5 »	»	»	20,953	
10 »	»	»	20,923	
15 »	»	»	20,924	20,9 20,9
20 »	»	»	20,919	
2 avril....	»	»	20,954	
10 »	»	»	20,941	20,9
15 »	»	»	20,955	
20 »	»	»	20,937	
25 »	»	»	20,958	

(*) Tube cassé.
(**) Vent violent.
(***) Vent très-violent.

] **Tableau N° I. — *Analyses d'air recueilli à Paris.***

48.			
. ....	Observatoire du Collége de France.	Midi.	20,971
»	»	»	20,919
»	»	»	20,963
»	»	»	20,961
»	»	»	20,975
. ....	»	»	20,956
»	»	»	20,933
let. ..	»	»	20,975
»	»	»	20,972
t.....	»	»	20,960
»	»	»	20,945
temb.	»	»	20,953
»	»	»	20,936
ɔbre. .	»	»	20,932
»	»	»	20,947
'embre	»	»	20,956
»	»	»	20,981
ombre.	»	»	20,953

Le tableau des analyses de l'air, faites en 1847 et 1848 à Paris ou dans les environs, comprend plus de cent analyses.

La plus faible quantité d'oxygène qu'on y a trouvée s'élève à 20,913;

La plus forte quantité d'oxygène qu'on y a trouvée s'élève à 20,999. La moyenne générale est 20,96 environ.

La différence extrême est 0,086; elle est plus grande que celle qui peut résulter des erreurs d'expériences, car celle-ci dépasse rarement 0,02. Mais sa valeur absolue est si petite, qu'on peut facilement l'attribuer à des altérations locales ou momentanées, qui doivent se présenter fréquemment au centre des grandes villes.

J'aurais pu joindre à ce tableau un grand nombre d'analyses faites dans mon laboratoire depuis 1848, par diverses personnes qui désiraient s'exercer dans ce genre de travail. Les résultats ont été les mêmes.

Le deuxième tableau renferme les analyses de l'air recueilli à Montpellier par M. Marié-Davy, à Lyon par M. James de Bellecroix, et en Normandie par M. Izarn.

TABLEAU N° II. — *Air recueilli à Montpellier par M. Marié-D professeur de physique à la Faculté des Sciences.*

1848.					
1 février.	$t = 10°,0$	H = 755,5	»	Vent O.N.O. »	20,929
15 »	$t = 13,4$	H = 760,1	Midi.	Vent S.E. faible, serein.	20,962
15 mars..	$t = 11,8$	H = 755,4	»	Vent N.O. fort. »	20,959
1 avril..	$t = 11,0$	H = 761,23	»	Vent S. faible, couvert.	20,940
15 »	$t = 21,5$	H = 764,3	»	Vent O.N.O. faible »	20,952

Air recueilli à Lyon par M. James de Bellecroix, professeur de chi l'École de la Martinière, sur un pont du Rhône au nord de la vil peu en dehors des portes de la ville. (A midi.)

1848.			
1 février.	$t = 5°$	Vent N.O., ciel très-nuageux, brouillard épais.	2
15 février.	$t = 13$	Vent S., ciel sans nuages, légèrement vaporeux.	2
15 mars ..	$t = 10$	Vent N., ciel couv., nuit et matinée pluvieuses.	2

Air recueilli à Saint-Martin-aux-Arbres, en Normandie, par M. Iza

29 février 1848........... 20,952

Le troisième tableau présente les résultats des analyses de tr échantillons d'air recueillis à Berlin, pendant les années 184 1849, par les soins de M. G. Magnus.

TABLEAU N° III. — *Air recueilli à Berlin par les soins de M. G. Ma* (A midi.)

1848.					
1 février..	»	$t = 1°,0$	H = 744,45	20,967	
15 »	»	$t = 9,5$	H = 757,7	20,959	
15 mars....	»	$t = 16,9$	H = 750,96 Ciel serein.	20,956	
1 avril....	»	$t = 20,1$	H = 764,27 Ciel serein.	20,958	
15 »	»	$t = 7,7$	H = 757,73	20,963	
1 mai.....	»	$t = 10,3$	H = 766,10	20,941	2
15 »	»	$t = 23,7$	H = 758,64	20,937	
15 juin.....	»	$t = 20,6$	»	20,943	2
1 juillet...	Berlin.	$t = 21,6$	H = 759,76 Ciel serein.	20,908	
15 »	»	$t = 19,7$	H = 763,82	20,903	
16 août....	»	$t = 20,6$	H = 761,7	20,910	
15 septemb.	»	$t = 15,6$	H = 766,44	20,943	
1 octobre..	»	$t = 14,8$	H = 759,54 Variable.	20,976	
15 »	»	$t = 10,5$	H = 762,92	20,986	
2 novembr.	»	$t = 9,1$	H = 754,3	20,936	
15 »	»	$t = 2,0$	H = 763,1	20,946	
1 décembr.	»	$t = 7,0$	H = 755,93	20,996	
15 »	»	$t = 5,0$	H = 764,27	20,919	

ite.] TABLEAU N° III.

Air recueilli à Berlin par les soins de M. G. Magnus. (A midi.)

1849.				
janvier..	»	t = 13,0	H = 776,46	20,981
»	»	t = 4,7	H = 752,2	20,962
février..	»	t = 8,25	H = 764,95	20,973
»	»	t = 8,75	H = 761,61	20,993
mars....	»	t = 2,75	H = 769,24	20,980
avril....	»	t = 7,0	H = 759,94	20,962
»	»	t = 6,0	H = 752,9	20,947
mai.....	»	t = 19,0	H = 762,05	20,976
»	»	t = 21,2	H = 754,22	20,967
juin.....	»	t = 26,2	H = 767,52	20,967
»	»	t = 19,0	H = 766,08	20,966
juillet...	»	t = 15,3	H = 763,42	20,998

Le quatrième tableau contient les analyses de l'air recueilli à bservatoire de Madrid pendant l'année 1848, sur la recommanda-n du général Zarco del Valle, Président de l'Académie.

TABLEAU N° IV. — *Air de Madrid, pris à l'observatoire.*

1848.						
			o	mm		
février..	Observ. de Madrid.	Midi.	t = 8,0	H = 700,00	20,922	
			Grande pluie.	Vent N. O.		
mars....	»	»	t = 11,0	H = 705,00	20,953	
			Nuageux. Vent N. O.			
mai.....	»	»	t = 17,0	H = 715,0	20,973	
juin....	»	»	t = 21,0	H = 678,00	20,916	
			Vent S.O.			
juillet..	»	»	t = 30,0	H = 709,35	20,924	
août....	»	»	t = 31,0	H = 708,0	20,974	
»	»	»	t = 29,5	H = 709,6	20,963	
septemb.	»	»	t = 30,5	H = 710,14	20,982	20,964
»	»	»	t = 25,0	H = 711,25	20,975	
octobre.	»	»	t = 10,0	H = 716,0	20,970	

Le cinquième tableau renferme les analyses de l'air recueilli en Suisse, à Genève par M. Plantamour, directeur de l'observatoire de cette ville, par M. G. Rochette sur le mont Salève, et par M. Soret sur le mont Buet et dans la vallée de Chamounix.

[illegible] N° V. — *Air recueilli en Suisse.*

15 janvier 1848.	»	»	$t = -6,3$	H = 722,75 Vent N.N.E.	20,917	20,909
15 »	Mont Salève...........	»	$t = -8,0$	H = 668,5 Vent faible N.N.E.	20,940	20,953
1 février.....	Observatoire de Genève.	Midi.	$t = 13°0$	H = 719,7 Vent violent S.S.O	20,946	20,935
1 »	Mont Salève...........	»	$t = -0,7$	H = 667,2 Vent violent S.S.O.	20,963	20,957
1 avril........	Observatoire de Genève.	»	$t = 18,81$	H = 729,25 Vent faible N O.	20,920	
1 »	Mont Salève......... ..	»	$t = 14,5$	H = 679,30	20,928	
15 juin........	Observatoire de Genève.	»	$t = 25,5$	H = 726,32 Vent N.N.O.	20,956	
1 juillet......	»	»	$t = 15,25$	H = 719,85 Vent O.	20,903	
15 »	»	»	$t = 28,75$	H = 730,05 Vent N.N.E.	20,935	
1 août........	»	»	$t = 30,25$	H = 726,57 Vent S.O.	20,937	
15 »	»	»	$t = 30,25$	H = 729,95 Vent S.O.	20,961	
1 septembre...	»	»	$t = 17,5$	H = 732,15 Vent S.O	20,924	
6 »	Montanvert (vallée de Chamounix).........	9.25 mat.	$t = 13,25$	H = 609,7	20,963	
8 »	Mont Buet (Savoie)....	Midi.	$t = 13,4$	H = 528,08	20,930	
1 octobre.....	»	»	$t = 19,75$	H = 726,10 Vent N.	20,981	
1 novembre...	Observatoire de Genève.	»	$t = 11,3$	H = 723,8 Vent S.S.O	20,969	
15 »	»	»	$t = 5,6$	H = 733,2 Vent N.N.E.	20,990	
1 décembre...	»	»	$t = 6,9$	H = 727,5 Vent S.O.	20,955	
15 »	»	»	$t = 4,2$	H = 732,7 Vent S.S.O.	20,913	
15 janvier 1849.	»	»	$t = 8,0$	H = 733,7 Vent S.	20,959	
1 février......	»	»	$t = 3,6$	H = 734,5 Vent N.	20,993	
15 »	»	»	$t = 7,0$	H = 741,0 Vent S.O.	20,982	

Les résultats de ces diverses analyses sont compris entre 20,903 et 21,000, c'est-à-dire entre les mêmes limites de variation que celles de l'air recueilli à Paris.

Les cinq tableaux suivants renferment les résultats des analyses d'air recueilli par les voyageurs. Ils se rapportent à des contrées lointaines, et présentent par cela même plus d'intérêt. On y remarque de plus grandes variations dans la composition de l'air que sur notre continent.

Le tableau n° VI renferme les résultats de dix-sept analyses de l'air recueilli en mai et juin 1851, par le capitaiue de frégate d'Elissalde, dans la rade de Toulon, au milieu de la Méditerranée et dans le port d'Alger.

[...]LEAU N° VI. — *Air recueilli dans la Méditerranée par M. d'Elissalde, capitaine de frégate, sur la frégate à vapeur* le Labrador.

[...]851.		h m		
[...]ai..	En mer, au S.O. de Minorque; 38° 18' lat. N.; 1° 16' long. E. .	1. 0 apr. minuit.	20,970	
»	Rade de Toulon..................	11. 0 du soir.	20,912	
»	Rade de Toulon..................	10.30 du soir.	20,931	
»	Rade de Toulon..................	10. 0 du matin.	20,951	
»	Rade de Toulon..................	8. 0 du soir.	20,970	
»	Rade de Toulon..................	10.30 du soir.	20,950	
»	Rade de Toulon..................	1. 0 après midi.	20,960	
»	Rade de Toulon..................	8.30 du matin.	20,854	20,872
»	Rade de Toulon..................	10.15 du soir.	20,979	
»	Rade de Toulon..................	6. 0 du soir.	20,935	
[...]uin.	En mer à 70 milles au N.N.E. d'Alger	8.30 du soir.	20,961	
»	Port d'Alger......................	11. 0 du soir.	20,420	20,395
			(Acide carbon. 0,0397)	
»	En mer, au S. de Minorque; 39° 0' lat. N.; 1° 32' long. E..........	6. 0 du matin.	20,927	
»	Rade de Toulon..................	1.15 après midi.	20,982	
»	Rade de Toulon..................	11. 0 du soir.	20,928	
»	Rade de Toulon..................	4. 0 du soir.	20,955	
»	Rade de Toulon..................	2.30 du soir.	20,964	

A l'exception de deux échantillons, tous les autres ont donné des résultats compris entre les limites que nous avons trouvées précédemment. L'air pris dans la rade de Toulon, le 27 mai, à $8^h\,30^m$ du matin, a donné, dans une première analyse, 20,85 ; dans une seconde, 20,87 : ces nombres sont

sensiblement au-dessous du minimum que nous avons rencontré dans les analyses de l'air de Paris. Mais l'air recueilli le 5 juin, à 11 heures du soir, dans le port d'Alger, n'a donné, dans une première analyse, que 20,420; et dans une seconde, 20,395. Ce tube était aussi bien fermé que les autres, et M. d'Elissalde avait eu soin, avant son départ, de s'exercer, dans mon laboratoire, à la petite opération du scellement des tubes.

Cette diminution, très-notable dans la quantité d'oxygène, est d'ailleurs semblable à celle que M. Lévy a reconnue à plusieurs reprises dans ses recherches sur la composition de l'air dans la Nouvelle-Grenade (*Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXIV, page 5). Il y aurait un grand intérêt à chercher dans quelles saisons, et sous l'influence de quels vents, cette diminution de la quantité d'oxygène a lieu sur les côtes septentrionales de l'Afrique.

Le tableau n° VII renferme les analyses de cinq échantillons d'air recueilli par M. le Dr Castagnet dans l'Atlantique pendant une traversée de Liverpool à la Vera-Cruz. Ces analyses ne présentent rien de particulier; leurs résultats sont compris entre les limites que nous avons reconnues pour l'air de Paris.

TABLEAU N° VII. — *Air recueilli en mer par M. le docteur Castag[net] pendant une traversée de Liverpool à la Vera-Cruz* (Mexique).

1 avril 1848.	En mer, à 70 lieues environ au sud des Açores. Latitude 34° 21'; lo[n]gitude 24° 40'. Midi vrai du lieu. Vent N.	$t = 17°,5$	H = 764	20,922	20,9[illegible]
26 »	En vue de Saint-Domingue. Lat. 20°. Long. 72° 30'. Vent E.N.E.	$t = 25°,0$	H = 768	20,920	20,9[illegible]
11 mai......	A la Vera-Cruz, à 4 h. du soir. Vent S.E.E. (Quelques cas de vomi[to])	$t = 33°,8$	H = 767	20,962	
2 »	Entrée du golfe du Mexique. Midi vrai du lieu. Latitude 21°[illegible] long. 88° 40'. Vent N.N.E.	$t = 28°,8$	H = 767	20,953	
7 »	Rade de Vera-Cruz.	$t = 33°,3$	H = 768	20,965	

Dans le tableau n° VIII, je rapporte les résultats de l'analyse de deux échantillons d'air recueillis par M. Wisse pendant son séjour dans la république de l'Équateur. L'une des prises d'air a été faite au village de Guallabamba, la seconde au sommet du Pichincha qui surpasse le Mont-Blanc en hauteur au-dessus du niveau de la mer.

ABLEAU N° VIII. — *Air recueilli par M. Wisse pendant son séjour dans la république de l'Équateur.*

août 1848...	Rio de Guallabamba, au village du même nom ; $8^h\,15^m$ du matin.			
	$t = 15°,0$	$H = 609^{mm},67$	20,960	
mai 1849...	Sommet du Pichincha ; $12^h\,45^m$ du soir.			
	$t = 1°,9$	$H = 430^{mm},29$	20,949	20,988

Le tableau n° IX renferme les analyses de onze échantillons d'air recueillis par M. Clérin, à bord de *l'Oise*, pendant les années 1848, 849 et 1850, dans les mers du Sud.

ABLEAU N° IX. — *Air recueilli à bord de la corvette* l'Oise, *par M. Clérin, enseigne de vaisseau, sur l'ordre de M. Febvrier-des-Pointes, commandant la station des Indes.*

1848.

juillet....	Rade de Gorée (Sénégal), 2 heures de l'après-midi. $t = 30°$ H = 28 pouces ; petite brise O., ciel nuageux.		20,896
août......	Par 21° 54′ de latit. S. et 40° 54′ longitude O. ; midi. $t = 25°$ H = 28 pouces. Temps clair ; petite brise de S.E. (une des pointes cassée, 19,710) (*analyse rejetée*).		
septembre.	Par 33° 40′ de latit. S. et 16° 15′ longitude O. ; midi. $t = 20°$ H = 28po 1lig. Temps clair, forte brise de N.N.E.	20,843	20,854

1849.

janvier...	A 78° 38′ long. E. et 2° 29′ lat. S. ; $t = 26°$ H = 27po 11lig. Temps pluvieux et à grains, petite brise de N.E.		20,975
février...	Golfe du Bengale ; latitude N. 9° 4′, longitude E. 83° 0′ ; midi. $t = 30°$ H = 28 pouces. Ciel nuageux, temps sec ; jolie brise de E.N.E. L'air renfermait 0,057 d'acide carbonique.	20,460	20,453
mars.....	Sur le Gange, près de Calcutta ; midi. $t = 35°$ H = 28 pouces ; temps brumeux ; faible brise N.E., presque calme. Le 8 mars, nous avons eu à bord une invasion subite de choléra, et tous les jours de nouveaux cas jusqu'au 15 mars. Le temps était excessivement brumeux pendant la nuit, et les brouillards ne se dissipaient que quelques instants pendant		

[Suite.] TABLEAU N° IX. — *Air recueilli à bord de la frégate* l'Oise, *etc.*

	le jour. Les bords du fleuve exposés à l'ardeur du soleil, dans le mouvement journalier des marées, sont couverts de boue et de toute espèce de débris, soit d'animaux, soit de végétaux. Le fleuve charrie aussi une grande quantité de cadavres en putréfaction.		20,390	20,38
	L'air renfermait 0,133 d'acide carbonique.			
15 mars.....	Calcutta. Midi. $t = 32°$ $H = 28$ pouces; faible brise de S.O., presque calme. (A partir du 15 mars, nous n'avons eu à bord aucun nouveau cas de choléra.)			20,86
24 »	Au mouillage, vis-à vis de Kedgerre dans l'Hogly (Indes occidentales); 21°53' lat. N.; $t = 30°$ $H = 27^{po}\ 7^{lig}$. Temps sombre et orageux; jolie brise de S.O.	20,920	20,921	20,9
25 août......	Mayotte (archipel des Comores), dans le canal de Mozambique; midi. $t = 27°$ $H = 28^{po}\ 1^{lig}$. Temps clair, petite brise de S.E. Mayotte est inhabitable pour les Européens. Dyaoudzi, petit îlot qui en est détaché et sur lequel a eu lieu la prise d'air, est le seul point sur lequel on puisse séjourner, sans échapper néanmoins à l'influence pernicieuse du climat de Mayotte au moment de l'hivernage.		–	20,9
15 décembre.	Simons-Bay (cap de Bonne-Espérance); midi vrai du lieu. Temps clair et sec, forte brise de S.E., $t = 27°,6$ $H = 28$ pouces.			20,9
1850.				
19 mars. ...	Mers-el-Kébir (côte d'Afrique), midi. $t = 16°$ $H = 27^{po}\ 11^{lig}$. Temps couvert; brise fraîche de N.E.			20,8

Parmi ces analyses, il ne s'en trouve que deux qui montrent une composition très-différente de la composition normale.

Ainsi l'air recueilli le 1er février 1849, dans le golfe du Bengale, renfermait 20,46 et 20,45 d'oxygène. Les notes qui accompagnent cet échantillon ne présentent d'ailleurs rien de particulier.

L'air recueilli le 8 mars 1849, sur le Gange, renfermait 20,390 et 20,387 d'oxygène. La note qui accompagne cet échantillon explique parfaitement cette anomalie.

M. Fourrichon, capitaine de vaisseau, commandant la frégate *l'Algérie*, a recueilli huit échantillons d'air pendant son voyage des îles Marquises en France. Malheureusement, parmi les huit tubes que cet officier m'a rapportés, il y en avait quatre dont les pointes avaient été incomplé-

ment soudées, et par conséquent qui ont dû être rejetés (1).

Tableau N° X. — *Air recueilli à bord de la frégate* l'Algérie, *par M. Fourrichon, capitaine de vaisseau.*

	République de l'Équateur (Luna), rivière de Guyaquii; latitude S., 2° 44', longitude O., 80° 54' (Greenwich); très-beau temps, vent S. E.	21,015
mars 1852...	Latitude 7°, 12' N., longitude 75° 17' E. (Paris); ciel nuageux et un peu orageux. H = 759mm t = 31°.	20,935
mai 1852....	Latitude 35° S., longitude 19° E., en vue des terres à l'est du cap des Aiguilles; ciel nuageux, brise d'ouest. H = 767mm t = 15°	20,950
juin 1852....	Latitude 9° 45' N., longitude 26° 20' O.; brise d'ouest, ciel couvert. H = 763mm t = 28°	20,963

Enfin, le tableau n° XI renferme les résultats des analyses de dix-sept échantillons d'air recueillis par le capitaine James Ross, pendant son voyage dans les mers polaires, en 1848 et 1849. Cet illustre navigateur avait rapporté vingt-huit tubes d'air; malheureusement, onze de ces tubes avaient été mal fermés, et leurs analyses ont dû être rejetées. Les analyses des dix-sept échantillons recueillis dans de bonnes conditions s'éloignent très-peu de la composition de l'air normal.

---

(1) Parmi les tubes rejetés, il s'en trouvait un dont l'analyse aurait présenté un grand intérêt, car la prise d'air avait eu lieu le 17 octobre 1849 en mer, au moment d'une dépression subite et extraordinaire du baromètre, qui marquait alors H = 714mm t = 4°. Latitude 57° 20' S. Longitude 83° 30' O.

TABLEAU N° XI. — *Air atmosphérique recueilli par le capitaine James* ***Ross pendant son dernier voyage dans les mers arctiques, à la recherche de l'équipage du capitaine Franklin.***

	NOMS DES LIEUX.	POSITION.		TEMPÉRATURES		BAROMÈTRE réduit à 0 degré, en pouces anglais.	CONDITIONS atmosphériques.	OXYGÈNE contenu dans 100,000 d'air.
		Latitude N.	Longit. O. (1).	de l'air.	de la mer.			
		° ′	° ′	°	°	po		
1 juin 1848......	Cap Farewill.	60.10	39.14	+ 5,5	+ 5,0	29,988	Temps couvert.	20,91
20 »	Whale Islande.	67. 5	55. 9	+ 1,9	+ 2,7	29,971	Couvert.	20,91
1 juillet.........	Black Hook.	70.20	55.30	+ 7,7	+ 3,6	29,994	Couvert.	20,92
15 octobre........	Port Léopold.	73.52	90.12	— 17,7	— 2,2	29,414	Clair.	20,93
15 »	"	"	"	— 17,7	"	29,414	Clair.	20,93
15 novembre	"	"	"	— 21,6	"	30,246	Clair.	20,85
15 janvier 1849...	"	"	"	— 43,0	"	29,674	Clair.	20,91
1 mars..........	"	"	"	— 30,0	"	30,015	Clair.	20,89
15 »	"	"	"	— 28,0	"	29,815	Ciel bleu et nuages.	20,86
15 »	"	"	"	— 28,0	"	29,815	Ciel bleu et nuages.	20,86
15 avril..........	"	"	"	— 25,6	"	30,496	Ciel bleu et brouill.	20,90
15 »	"	"	"	— 25,6	"	30,496	Ciel bleu et brouill.	20,94
1 mai...........	"	"	"	— 16,3	"	30,027	Temps clair.	20,93
1 »	"	"	"	— 16,3	"	30,027	Temps clair.	20,91
1 août...........	"	"	"	+ 3,6	"	29,407	Nuages et brouillard.	20,87
15 »	"	"	"	+ 2,5	"	29,870	Ciel bleu et nuages.	20,94
15 »	"	"	"	+ 2,5	"	29,870	Ciel bleu et nuages.	20,94

(1) Les longitudes sont comptées à partir du méridien de Greenwich.

D'après l'ensemble des résultats consignés dans ce Mémoire, d'après les analyses que M. Léwy a présentées dernièrement à l'Académie, enfin d'après les analyses que M. Bunsen a faites pendant une année entière sur l'air recueilli en Islande, je crois pouvoir conclure :

1°. Que l'air de notre atmosphère présente généralement des variations de composition sensibles, quoique très-faibles, car la quantité d'oxygène ne varie généralement que de 20,9 à 21,0; mais que, dans certains cas qui paraissent plus fréquents dans les pays chauds, la proportion d'oxygène descend jusqu'à 20,3;

2°. Que la quantité moyenne d'oxygène, contenue dans 100,00 d'air atmosphérique à Paris pendant l'année 1848, était de 20,96.

SUR L'APPLICATION

De la théorie de l'achromatisme, à la compensation des mouvements angulaires que le pouvoir rotatoire imprime aux plans de polarisation des rayons lumineux d'inégale réfrangibilité;

Par M. BIOT.

INTRODUCTION.

Dans un Mémoire que j'ai présenté, il y a peu de temps, à l'Académie, j'ai annoncé que l'on peut former artificiellement des systèmes liquides, doués de pouvoir rotatoire moléculaire, qui, au lieu de disperser les plans de polarisation des rayons lumineux dans des amplitudes diverses, croissantes avec la réfrangibilité, comme c'est le cas ordinaire, leur impriment des déviations que l'on peut rendre presque égales pour une portion considérable du spectre, et dont les grandeurs relatives ne sont plus en rapport fixe ou même continu avec les réfrangibilités. Je vais rapporter au-

jourd'hui les expériences qui constatent ce fait. J'espère montrer qu'elles n'offrent pas seulement l'intérêt d'une curiosité physique, mais qu'elles fournissent de nouvelles preuves et de nouveaux exemples, du phénomène de mécanique chimique que j'ai signalé dans mon dernier Mémoire; lequel consiste en ce que, des molécules matérielles de différente nature, incapables de s'unir en combinaisons permanentes, et même relativement neutres, lorsqu'elles sont mises en présence à l'état de liquidité, exercent les unes sur les autres des actions à petite distance, qui les constituent en groupes moléculaires nouveaux, possédant des propriétés spéciales dépendantes de leur dosage, et de la nature des ingrédients qui s'y trouvent rassemblés; véritables groupes chimiques de composition uniforme dans chaque système mixte, par conséquent sans proportions fixes; qui ne se forment, et ne subsistent que dans les conditions de libre arrangement des particules, auquel l'état de liquidité donne lieu.

Les phénomènes que je veux aujourd'hui considérer, se rattachent aux effets de la réfraction prismatique par des analogies nombreuses et très-intimes, que j'ai besoin de faire ressortir; je dois donc rappeler ceux-ci brièvement.

La réfraction prismatique présente deux particularités principales : 1° *la déviation absolue* que tous les rayons lumineux subissent, en passant du vide dans un même milieu matériel, sous une incidence commune; 2° l'inégalité des déviations, éprouvées dans ces circonstances, par les rayons qui possèdent des facultés colorifiques diverses. Ce second fait, appliqué comme caractère individuel, constitue ce que l'on appelle *leur inégale réfrangibilité;* appliqué à leur ensemble, on l'appelle *la dispersion.*

Jusqu'à présent, la dispersion a été trouvée de même sens, dans tous les milieux continus, liquides ou solides, cristallisés ou non cristallisés, à réfraction double ou simple. Les spectres colorés qu'ils produisent, sous une incidence

absolue, égale, sont inégalement étendus; et les espaces que chaque nuance appréciable pour l'œil y occupe, ont entre eux des rapports notablement différents. Mais la distribution relative de ces nuances est toujours la même. La déviation absolue y va toujours croissant, depuis le rouge extrême jusqu'au dernier violet perceptible. On ne connaît aucun milieu continu, qui dévie les rayons rouges plus que les rayons verts, ou ceux-ci plus que les violets.

Cette identité de sens de la dispersion, et son peu d'amplitude, comparativement à la diversité ainsi qu'à la grandeur des déviations absolues, permettent de la compenser approximativement, pour l'œil, sans compenser totalement les déviations. Pour cela, on forme, avec des corps diaphanes de différente nature, des prismes triangulaires, dont les angles réfringents sont calculés de manière à produire des spectres d'une amplitude totale à peu près pareille, les déviations absolues desquelles ils résultent étant très-inégales. On connaît aujourd'hui beaucoup de matières, tant solides que liquides, qui remplissent ces conditions. Prenant donc deux de ces prismes, on les superpose, en les plaçant base contre pointe. Si l'on transmet un faisceau de lumière blanche à travers un tel couple, les deux dispersions se trouvent approximativement compensées par opposition, sans que la déviation absolue, la plus énergique, le soit en totalité. Alors, quand l'œil, placé contre le double prisme, reçoit le faisceau transmis, il lui parvient rassemblé sur une direction finale, presque unique, conséquemment presque incolore, à peu près comme s'il eût été réfracté sans dispersion. C'est là le principe sur lequel repose la construction des objectifs que l'on appelle achromatiques.

Les phénomènes rotatoires présentent des particularités correspondantes, et tout à fait analogues à celles que je viens de décrire, comme appartenant à la réfraction. Seulement, elles s'y manifestent avec plus de généralité, dans toutes les variétés de rapports et de grandeur que la réfraction nous

présente réalisées, ou désirables, ou spéculativement possibles. En suivant ce parallèle, on est conduit à des applications du même genre, qui, si elles sont, pratiquement, moins fructueuses, ne sont pas moins instructives par les effets qu'elles manifestent, les vérifications qu'elles fournissent, et les conceptions qu'elles suggèrent. Un court résumé des lois générales que suivent les phénomènes rotatoires, justifiera ces assertions.

Lorsqu'un faisceau de lumière blanche, polarisé en totalité suivant un même plan, a traversé, sous l'incidence normale, un milieu liquide ou gazeux, doué de la faculté moléculaire que l'on a nommée rotatoire, si on l'analyse après son émergence, avec un prisme biréfringent achromatisé, on observe que les rayons simples, dont le faisceau était composé, ont tous perdu leur sens de polarisation primitif, et se retrouvent individuellement polarisés suivant d'autres plans, qui ont des directions diverses autour de leur axe de transport commun. Considérez séparément un quelconque de ces rayons, et mesurez les déviations angulaires que son plan de polarisation éprouve, après qu'il a traversé des épaisseurs progressivement croissantes du même liquide, maintenu à une même température. Vous verrez qu'elles sont toujours dirigées dans un même sens, vers votre droite, ou vers votre gauche. Mais leur grandeur s'accroît en proportion exacte de l'épaisseur traversée; comme si le plan de polarisation du rayon était emporté par un mouvement rotatoire continu et uniforme. Ces phénomènes subsistent, sans modification, quand le milieu traversé est agité ou en repos. D'après l'ensemble de leurs caractères, on démontre mathématiquement qu'ils ne peuvent s'opérer qu'en vertu d'une action moléculaire; et le nom de *pouvoir rotatoire*, que l'on a donné à cette action, n'est qu'une appellation qui la désigne par ses effets les plus apparents.

Les déviations angulaires, que les plans de polarisation

de chaque rayon simple éprouvent dans ces circonstances, sont analogues, et assimilables aux changements absolus de direction que la réfraction produit; leur inégalité pour les différents rayons simples, à travers une même épaisseur du milieu actif, représente la dispersion prismatique, et en reproduit les plus minutieuses particularités.

Ainsi, dans tous les milieux, simples ou composés, qui ne contiennent qu'une seule substance active, sauf une exception unique dont je parlerai tout à l'heure, les plans de polarisation des rayons simples ont leurs déviations continûment croissantes avec la réfrangibilité; soit que leur mouvement rotatoire les porte tous à droite ou à gauche du plan de polarisation primitif, soit qu'il les répartisse partiellement dans ces deux sens, comme cela arrive dans certains cas où le pouvoir rotatoire absolu est très-faible. En général, l'éparpillement de ces plans est peu considérable, comparativement aux déviations absolues; et les nuances colorifiques diverses y occupent des amplitudes angulaires dont les rapports varient avec la nature des substances agissantes. Tous ces caractères se retrouvent dans la dispersion prismatique. La complète analogie des deux phénomènes peut être rendue sensible aux yeux, dans les liquides doués d'un pouvoir rotatoire énergique; en construisant, pour des épaisseurs diverses, et progressivement croissantes, les directions absolues que prennent les plans de polarisation des sept rayons principaux, à mesure qu'ils s'écartent de celui qui leur était primitivement commun. Car, si l'on colore ensuite, sur de pareils dessins, les intervalles qui séparent ces plans, en donnant à chaque intervalle la nuance moyenne, qui est comprise entre les rayons simples qui le limitent, on voit l'espace angulaire que leur ensemble embrasse, présenter l'aspect d'un véritable spectre prismatique, qui se transporte progressivement sur des portions diverses de la circonférence, en se dilatant toujours, et s'écartant toujours davantage de la direction de polarisa-

tion, qui était originairement commune à tous les rayons simples dont le faisceau incident était composé. J'ai publié, dans les tomes II et XX des *Mémoires de l'Académie*, des séries de figures coloriées, construites ainsi, d'après des mesures précises. Leur simple inspection rend manifestes tous les rapprochements que je viens d'énumérer.

Mais en voici un dernier, qui est plus intime, et plus important par ses conséquences. Lorsqu'un faisceau de lumière blanche a traversé un seul prisme réfringent, de nature quelconque, les rayons simples qui le composent se trouvent toujours, après leur émergence, avoir subi des déviations continûment croissantes, depuis l'extrême rouge jusqu'à l'extrême violet; de sorte que les spectres formés ainsi par une seule réfraction, présentent toujours à l'œil la même série de nuance. Cette similitude de coloration, et conséquemment cet ordre constant de déviations relatives, ne subsistent plus généralement lorsque la transmission a été opérée à travers plusieurs prismes de nature différente, dont les angles réfringents ne sont pas tous disposés dans un même sens. Alors, les rayons colorifiques d'inégale réfrangibilité peuvent se trouver répartis dans le faisceau émergent final, d'une infinité de manières, qui dépendent de la diverse nature des prismes, du mode d'arrangement relatif que l'on a donné aux directions de leurs angles réfringents, et des grandeurs absolues de ces angles. C'est là ce qui produit, en partie, les franges colorées que l'on aperçoit toujours sur les bords des objets lumineux, quand on les observe attentivement à travers les lunettes achromatiques les plus parfaites; franges que l'art s'efforce de rendre aussi sombres, aussi étroites que possible, sans jamais réussir à les annihiler entièrement.

Des modifications toutes pareilles à celles-là s'opèrent dans la dispersion des plans de polarisation, quand le liquide qui leur imprime le mouvement rotatoire, au lieu de contenir une seule substance active, en contient deux ou plu-

sieurs de différente nature, dont l'action propre n'est pas de même sens pour toutes. Alors les déviations de ces plans, au lieu d'être continûment croissantes avec la réfrangibilité, peuvent être rendues variables suivant toutes sortes de lois. L'amplitude angulaire qu'elles embrassent à travers une épaisseur constante du milieu liquide peut être resserrée ou agrandie; leur ordre relatif peut être changé, interverti, même rendu discontinu, au gré de l'expérimentateur. Il ne lui faut, pour cela, que diversifier le nombre, la nature, et les doses des substances actives, qui entrent dans la composition du système liquide, sur lequel on opère. Les molécules actives de diverses natures qui se succèdent alors sur le trajet du faisceau polarisé y font individuellement l'office des prismes de différentes matières, dont l'action successive lui imprime des déviations de sens contraire, et des dispersions inégales, dans l'acte de la réfraction.

L'étude physique et chimique de ces compensations moléculaires est l'objet de mon Mémoire. Les expériences préparatoires, qui en font connaître les conditions et les lois, sont entièrement analogues à celles que l'on effectue pour pouvoir compenser méthodiquement les réfractions, par des prismes superposés. De même que, dans celles-ci, on mesure d'abord les pouvoirs réfringents et dispersifs de chaque prisme, avant d'en former des systèmes mixtes; de même, dans celles-là, on commence par mesurer les pouvoirs rotatoires absolus et dispersifs de chacune des substances que l'on veut employer, en les observant, soit libres quand cela est possible, soit associées, en doses connues, à des substances inactives dont la présence ne modifie que peu, ou pas sensiblement, leur action propre. Cela fait, on examine si, parmi les systèmes liquides ainsi composés, il y en a de tels, qu'étant pris à des épaisseurs convenables pour disperser les plans de polarisation de la lumière blanche dans d'égales amplitudes angulaires, ils leur impriment des déviations

notablement, et inégalement, les molécules de l'acide acétique ou de l'alcool, comme il en était réciproquement impressionné; et les phénomènes rotatoires qui s'opéraient alors, étaient dus aux groupes chimiques résultant de cette combinaison occasionnelle. Pour conclure de ces résultats son pouvoir rotatoire propre, celui que l'on doit lui attribuer individuellement quand on l'introduit dans l'essence, il faut déterminer la loi physique des modifications qu'il éprouve dans les deux dissolvants, selon les proportions de l'un et de l'autre auxquelles il est associé, et prendre, pour sa valeur propre, celle que cette loi lui assigne quand la dose relative du dissolvant est supposée nulle. C'est ce que j'ai fait, et l'on commettrait de graves erreurs, si l'on procédait autrement. Mais ensuite, quand on introduit le camphre dans l'essence, il se présente une difficulté analogue. Car alors, on doit généralement concevoir que ces deux substances réagiront aussi l'une sur l'autre, et formeront des molécules mixtes, auxquelles seront dus les phénomènes rotatoires que l'on observera; de sorte que les nouvelles modifications résultantes de cette cause, pourront démentir toutes les prévisions du calcul, qui ne saurait en tenir compte à l'avance, puisqu'elles se produisent dans l'accomplissement même des phénomènes complexes, dont il n'a pu combiner que les éléments isolés. Heureusement, l'expérience prouve qu'ici, comme dans beaucoup d'autres cas mentionnés dans mon précédent Mémoire, ces modifications, pour les deux substances que j'ai désignées, se trouvent si faibles, que leur influence n'est pas physiquement perceptible; de sorte que tous les effets optiques du système mixte s'accomplissent sans différence appréciable, comme si le camphre se répandait dans l'essence, par simple dissémination. Alors ils s'accordent avec les prévisions du calcul, dans tous leurs détails, comme je le prouve par des exemples où je les suis dans leurs phases les plus accidentées. Mais cet accord ne s'obtient qu'en établissant le calcul

sur le pouvoir propre du camphre évalué comme je l'ai dit plus haut; et non pas sur son pouvoir apparent tel qu'il se montre à l'observation dans les milieux qu'il influence.

D'après l'exposé qui précède, il est aisé de comprendre, qu'en diversifiant les doses des substances actives que l'on met ainsi en présence simultanément liquéfiées, on peut, comme je l'ai annoncé plus haut, former des systèmes doués de pouvoir rotatoire moléculaire qui dévient les plans de polarisation des rayons simples, suivant toutes sortes de lois, même discontinues. Cela constitue une différence phénoménale très-caractéristique, entre les effets optiques de ces systèmes mixtes, et ceux que produisent les liquides qui ne contiennent qu'une seule substance active libre, ou associée à des inactives. Ces derniers dispersent généralement les plans de polarisation, suivant l'ordre des réfrangibilités.

J'ai dit que l'on connaissait, à cette règle, une exception jusqu'à présent unique. Elle est fournie par l'acide tartrique, droit ou gauche. Quand cet acide, pris à l'état de cristal, avec l'une ou l'autre de ces dispositions moléculaires, est dissous dans l'eau, l'alcool, ou l'esprit-de-bois, aux températures ordinaires, le liquide résultant imprime aux plans de polarisation des rayons simples, des déviations dont les amplitudes relatives ne s'accordent nullement avec l'ordre des réfrangibilités; au point que cet ordre se trouve partiellement interverti dans leur dispersion, laquelle, à une même température, se montre continuellement variable, dans ses particularités internes, selon la nature et la proportion actuelle du dissolvant, auquel l'acide est associé. Ces phénomènes, pour chaque acide, sont donc, en ce point, exactement pareils à ceux que l'on observerait si l'on introduisait, en doses convenables, dans les mêmes dissolvants, deux substances actives ayant des pouvoirs rotatoires inégaux, de sens contraire, et qui seraient inégalement impressionnables par les molé-

absolues, inégales, en sens opposés. Un calcul facile et certain, établi sur les observations isolées de ces deux systèmes, fait connaître ceux qui satisfont à cette condition. Alors on introduit ceux-là dans des tubes séparés, auxquels on donne les rapports de longueurs prescrits par le calcul, et on les observe en succession, ce qui fait subir au faisceau transmis, la somme totale de leurs actions propres. On obtient ainsi un faisceau émergent de lumière blanche, dont tous les éléments simples, surtout ceux qui impressionnent le plus vivement l'œil, ont un mouvement rotatoire résultant, presque égal. De sorte qu'en l'étudiant à travers un prisme analyseur qui soit lui-même achromatisé, on ne le voit jamais se séparer qu'en deux images sensiblement blanches, où l'on peut tout au plus discerner quelques faibles traces de coloration dans certaines positions spéciales du prisme analyseur, quand on les examine avec beaucoup d'attention.

Jusque-là, ces résultats n'offrent qu'une imitation de ceux que produit la réfraction achromatique. La sûreté des procédés et des calculs, par lesquels on les réalise, n'aurait d'autre intérêt que de fournir une confirmation nouvelle des lois assignées aux phénomènes rotatoires. Mais on peut leur donner un caractère chimique et moléculaire que la réfraction prismatique ne comporte point. Pour cela, connaissant les doses de chaque substance active, qui entrent dans les liquides que l'on a observés en succession, et les épaisseurs à travers lesquelles leurs pouvoirs de dispersion rotatoire se compensent, on peut calculer les proportions relatives dans lesquelles il faut les associer dans un même milieu liquide, composé d'elles seules, ou complété par des substances inactives, pour que leurs facultés dispersives s'y neutralisent mutuellement, et ne laissent apercevoir que la différence de leurs pouvoirs rotatoires absolus; de manière à produire un achromatisme de dispersion, moléculaire, semblable à celui que produiraient les mêmes substances observées en succession, dans des tubes séparés. Ces effets

de compensation intérieure correspondent à ceux que l'on obtiendrait dans la réfraction prismatique, si l'on pouvait composer artificiellement des milieux incolores, dont les molécules intégrantes feraient les unes pour les autres l'office de prismes, ayant des pouvoirs réfringents et dispersifs inégaux, avec leurs angles tournés en sens opposés; en proportions telles, que la résultante totale de leurs actions dispersives fût sensiblement nulle, pour la presque universalité des rayons du spectre. Mais la fabrication de milieux ainsi constitués dépasse les ressources de notre art; et si nous pouvons en former dont les pouvoirs rotatoires présentent des effets de compensation analogues, c'est parce que la nature nous en offre les ingrédients tout préparés. Encore faut-il savoir les choisir, et les associer convenablement. Le but de mon Mémoire est d'établir les règles théoriques de ces associations, et d'en donner des exemples pratiques. J'ai réalisé ceux-ci, avec autant de facilité que d'évidence, en y employant le camphre naturel des *laurinées*, dissous dans l'essence de térébenthine extraite du *Pinus maritima*.

Ces expériences m'ont présenté, dans leurs détails, une particularité qui pouvait se prévoir, d'après le Mémoire que j'ai soumis dernièrement à l'Académie : c'est que, en vertu des actions de présence que les molécules des milieux liquides exercent généralement les unes sur les autres, comme je crois en avoir donné des preuves manifestes, les effets optiques du système mixte, dans lequel les deux substances actives entrent simultanément, ne sont pas, et ne doivent pas être en général, complétement identiques à celles que le calcul indiquerait, d'après les observations faites sur les systèmes liquides où elles agissaient séparément, si l'on voulait, dans les deux cas, les considérer comme étant réparties par simple dissémination. Ainsi, dans les expériences que je viens de mentionner, le camphre, observé d'abord en solution acétique ou alcoolique, impressionnait

notablement, et inégalement, les molécules de l'acide acétique ou de l'alcool, comme il en était réciproquement impressionné; et les phénomènes rotatoires qui s'opéraient alors, étaient dus aux groupes chimiques résultant de cette combinaison occasionnelle. Pour conclure de ces résultats son pouvoir rotatoire propre, celui que l'on doit lui attribuer individuellement quand on l'introduit dans l'essence, il faut déterminer la loi physique des modifications qu'il éprouve dans les deux dissolvants, selon les proportions de l'un et de l'autre auxquelles il est associé, et prendre, pour sa valeur propre, celle que cette loi lui assigne quand la dose relative du dissolvant est supposée nulle. C'est ce que j'ai fait, et l'on commettrait de graves erreurs, si l'on procédait autrement. Mais ensuite, quand on introduit le camphre dans l'essence, il se présente une difficulté analogue. Car alors, on doit généralement concevoir que ces deux substances réagiront aussi l'une sur l'autre, et formeront des molécules mixtes, auxquelles seront dus les phénomènes rotatoires que l'on observera; de sorte que les nouvelles modifications résultantes de cette cause, pourront démentir toutes les prévisions du calcul, qui ne saurait en tenir compte à l'avance, puisqu'elles se produisent dans l'accomplissement même des phénomènes complexes, dont il n'a pu combiner que les éléments isolés. Heureusement, l'expérience prouve qu'ici, comme dans beaucoup d'autres cas mentionnés dans mon précédent Mémoire, ces modifications, pour les deux substances que j'ai désignées, se trouvent si faibles, que leur influence n'est pas physiquement perceptible; de sorte que tous les effets optiques du système mixte s'accomplissent sans différence appréciable, comme si le camphre se répandait dans l'essence, par simple dissémination. Alors ils s'accordent avec les prévisions du calcul, dans tous leurs détails, comme je le prouve par des exemples où je les suis dans leurs phases les plus accidentées. Mais cet accord ne s'obtient qu'en établissant le calcul

sur le pouvoir propre du camphre évalué comme je l'ai dit plus haut ; et non pas sur son pouvoir apparent tel qu'il se montre à l'observation dans les milieux qu'il influence.

D'après l'exposé qui précède, il est aisé de comprendre, qu'en diversifiant les doses des substances actives que l'on met ainsi en présence simultanément liquéfiées, on peut, comme je l'ai annoncé plus haut, former des systèmes doués de pouvoir rotatoire moléculaire qui dévient les plans de polarisation des rayons simples, suivant toutes sortes de lois, même discontinues. Cela constitue une différence phénoménale très-caractéristique, entre les effets optiques de ces systèmes mixtes, et ceux que produisent les liquides qui ne contiennent qu'une seule substance active libre, ou associée à des inactives. Ces derniers dispersent généralement les plans de polarisation, suivant l'ordre des réfrangibilités.

J'ai dit que l'on connaissait, à cette règle, une exception jusqu'à présent unique. Elle est fournie par l'acide tartrique, droit ou gauche. Quand cet acide, pris à l'état de cristal, avec l'une ou l'autre de ces dispositions moléculaires, est dissous dans l'eau, l'alcool, ou l'esprit-de-bois, aux températures ordinaires, le liquide résultant imprime aux plans de polarisation des rayons simples, des déviations dont les amplitudes relatives ne s'accordent nullement avec l'ordre des réfrangibilités ; au point que cet ordre se trouve partiellement interverti dans leur dispersion, laquelle, à une même température, se montre continuellement variable, dans ses particularités internes, selon la nature et la proportion actuelle du dissolvant, auquel l'acide est associé. Ces phénomènes, pour chaque acide, sont donc, en ce point, exactement pareils à ceux que l'on observerait si l'on introduisait, en doses convenables, dans les mêmes dissolvants, deux substances actives ayant des pouvoirs rotatoires inégaux, de sens contraire, et qui seraient inégalement impressionnables par les molé-

cules inactives mises en leur présence. Mais les conditions de cette association, telles que nous pourrions aujourd'hui les imaginer, même les définir pour chacun de ces acides considéré individuellement, ne satisferaient pas aux conditions résultantes de leur dualité; lesquelles exigent, qu'étant composés des mêmes éléments chimiques, en mêmes proportions, ils possèdent des pouvoirs rotatoires identiquement égaux, de sens contraire; et qu'ils neutralisent mutuellement, complétement, leurs actions rotatoires, quand on les réunit dans un même liquide, en poids égaux. La dérogation absolue de ce singulier couple aux lois communes de la dispersion rotatoire, que l'on observe dans toutes les substances chimiquement simples qui ont été jusqu'ici étudiées, est donc un nouveau mystère, ajouté à tant d'autres propriétés exceptionnelles que l'on y remarque; et l'on ne peut que la signaler comme une des conditions les plus caractéristiques de son individualité.

Ayant fait ainsi connaître le sujet de recherches que j'ai eu en vue dans ce Mémoire, je vais exposer les calculs, et les expériences que j'y ai fait concourir.

I. — *Formules qui expriment les conditions générales de la compensation achromatique, dans les phénomènes rotatoires pour des substances actives observées en succession.*

Avant de procéder aux expériences que je veux décrire, il est nécessaire de préparer les formules qui nous serviront pour les désigner. Elles reposent sur les lois phénoménales des mouvements rotatoires, et s'en déduisent immédiatement.

Pour fixer les idées, je considère d'abord deux liquides A, A′, doués de pouvoirs rotatoires moléculaires d'intensités quelconques, de même sens ou de sens contraire. On les a observés isolément dans des tubes séparés, ayant des longueurs connues. On se propose de les observer en succes-

sion, à travers d'autres tubes, dont les longueurs seront pareillement données. On demande quelles seront, dans ce second cas, les grandeurs absolues des déviations résultantes imprimées aux plans de polarisation de chaque rayon simple; et quelles seront les amplitudes angulaires dans lesquelles ces plans seront dispersés, les uns relativement aux antres?

Je définis l'action propre de chaque liquide par les déviations qu'il imprime aux sept rayons principaux du spectre, à travers l'unité d'épaisseur, à une certaine température que je supposerai constante; et je représente ces déviations par les lettres initiales du nom qui désigne la faculté colorifique de chacun de ces rayons, en les prenant dans l'ordre de leur réfrangibilité. Soient donc :

Pour le liquide A, les déviations à travers l'unité d'épaisseur ...... r, o, j, v, b, i, u;

Pour le liquide A′, les déviations à travers l'unité d'épaisseur .... $r', o', j', v', b', i', u'$.

Si ces mêmes liquides sont observés isolément à la même température, à travers d'autres épaisseurs *quelconques*, E, E′, les déviations qu'ils produiront auront les valeurs suivantes, que je désigne génériquement par le symbole α :

Pour le liquide A.	$\alpha_r = Er$	Pour le liquide A′.	$\alpha'_r = E'r'$
»	$\alpha_o = Eo$	»	$\alpha'_o = E'o'$
»	$\alpha_j = Ej$	»	$\alpha'_j = E'j'$
»	$\alpha_v = Ev$	»	$\alpha'_v = E'v'$
»	$\alpha_b = Eb$	»	$\alpha'_b = E'b'$
»	$\alpha_i = Ei$	»	$\alpha'_i = E'i'$
»	$\alpha_u = Eu$	»	$\alpha'_u = E'u'$

Ceci résulte de la loi de proportionnalité, que la nature moléculaire de l'action exige, et que l'expérience constate.

On peut déterminer expérimentalement les valeurs des

déviations α_r, α'_r, en effectuant les observations à travers un verre rouge, coloré par le protoxyde de cuivre. Car, bien que cette sorte de verre ne soit pas rigoureusement monochromatique, il approche assez de l'être, pour que les déterminations obtenues, en l'employant comme tel, ne comportent que de très-petites erreurs. Mais on ne connaît pas, jusqu'à présent, de milieux colorés qui transmettent aussi exclusivement, quelqu'un des autres rayons du spectre, surtout ceux qui composent sa portion la plus brillante; et l'emploi des raies de Fraunhofer, qui fourniraient des indications bien plus précises, offre des difficultés d'application qui auraient trop retardé la recherche des lois fondamentales que l'on devait s'attacher d'abord à découvrir. Heureusement, un caractère phénoménal, très-facile à saisir, accuse généralement, avec une approximation indubitable, la déviation du rayon le plus brillant de tous, celui qui correspond au jaune moyen; ce qui, joint à la déviation du rayon rouge, directement mesurée, fait connaître deux termes principaux de la série des angles, dans lesquels les plans de polarisation sont dispersés.

Le caractère dont il s'agit repose sur ce fait, que tous les liquides jusqu'à présent observés, qui contiennent une seule substance active, autre que l'acide tartrique, dispersent les plans de polarisation des rayons simples, dans une série continue d'angles, qui croissent avec la réfrangibilité. De sorte que, dans tous ces cas, lorsque le faisceau incident est composé de lumière blanche, les plans des moins déviés appartiennent aux rayons rouges, les plus déviés, aux rayons violets. Ceci reconnu, partageons idéalement l'amplitude totale de dispersion, entre les sept nuances, sensiblement homochromatiques du spectre, et dirigeons d'abord la section principale du prisme analyseur, dans le plan de polarisation moyen des rayons rouges. Il se formera une image extraordinaire colorée, que je désignerai par ε. Or, d'après la loi de Malus, chacune des nuances homochromatiques H, considérée

comme concentrée dans son plan moyen de polarisation, fournira à ε une portion de sa lumière propre, proportionnelle au carré du sinus de l'angle I que ce plan forme avec la section principale du prisme; ce qui lui apportera, en somme, $H \sin^2 I$. Ayant donc placé cette section sur le plan moyen de la nuance rouge, les rayons de cette nuance n'entreront pas sensiblement dans ε, puisque l'angle I sera nul, ou presque nul, pour eux. La nuance orangée lui fournira une proportion de sa lumière un peu moins faible, mais encore très-faible, à cause de la petitesse de l'angle I. Les nuances suivantes, pour lesquelles I devient plus grand à mesure qu'elles sont plus réfrangibles, fourniront ainsi à ε des portions de leur propre lumière graduellement plus abondantes, jusqu'à la nuance violette pour laquelle l'angle I aura la plus forte valeur. Ces éléments, réunis dans l'image ε, lui donneront une teinte composée, dans laquelle le rouge manquera presque absolument, toute la portion du spectre, la moins réfrangible y étant très-faible; tandis que la plus réfrangible, comprenant le bleu, l'indigo, le violet, y dominera. Ce sera donc, pour l'œil, un bleu brillant d'une bonne qualité.

Si, partant de cette position du prisme analyseur, on détourne tant soit peu sa section principale vers les plans des rayons plus réfrangibles, en la portant par exemple sur l'orangé, l'image ε s'assombrira, et se foncera, en restant bleue. Car, par ce déplacement, la nuance rouge n'entrera pas encore en quantité perceptible dans cette image; l'orangé pas du tout; le jaune, le vert, moins qu'auparavant; et les autres nuances plus réfrangibles, bleue, indigo, violette, quoique y devenant aussi moins abondantes, y domineront proportionnellement davantage; ce qui rendra l'image résultante ε plus sombre, mais aussi d'un bleu plus foncé qu'elle ne l'était dans la position précédente du prisme analyseur. C'est là, en effet, ce qu'on observe; et il est facile de comprendre que cela est une conséquence nécessaire des

modifications survenues dans les grandeurs des angles I, propres à chaque nuance H.

Si l'on continue à faire mouvoir lentement, et dans le même sens, la section principale du prisme analyseur, on arrive bientôt à une position, dans laquelle l'image ε commence à paraître d'un rouge violacé sombre, lequel offre un contraste manifeste avec la teinte bleue foncée, qu'elle avait précédemment. Ce changement de coloration s'explique encore, avec évidence, par le même principe. L'angle I, propre à la nuance rouge, est maintenant assez agrandi, pour que le produit H $\sin^2$ I, qui en provient, devienne sensible dans l'image ε; et l'angle analogue, propre à la nuance violette, est encore assez grand pour qu'elle apporte aussi, dans cette image, une quantité sensible de sa lumière. Les nuances intermédiaires entre ces extrêmes, ayant leurs plans de polarisation moins écartés de la section principale du prisme, donnent des produits H $\sin^2$ I, relativement beaucoup moindres, et laissent ces deux-là prédominer.

Entre la dernière position du prisme où ε paraît du bleu le plus foncé, et la première où l'on commence à l'apercevoir sensiblement rouge, si on le fait graduellement mouvoir, on en trouve une où ε paraît d'un bleu violacé sombre, pareil à la couleur des fleurs du lilas; du moins, lorsque la déviation absolue, à laquelle le passage du bleu au rouge s'opère, n'excède pas 90 ou 100 degrés. C'est ce que j'ai appelé *la teinte de passage*. On la reconnaît fort aisément à sa nuance particulière, dans ces limites de déviation; et cela suffit alors pour signaler très-précisément la position du prisme analyseur qui y correspond. Mais un caractère plus général de cette position, c'est d'être toujours exactement, ou presque exactement moyenne, entre les deux plus rapprochées l'une de l'autre, qui donnent ε franchement bleu, ou sensiblement rouge. Si on la détermine ainsi, pour des épaisseurs diverses et progressivement croissantes, d'un même liquide actif, on trouve que les déviations

absolues qui la reproduisent sont exactement proportionnelles à ces épaisseurs. D'après ce fait, toutes les positions ainsi obtenues placent la section principale du prisme analyseur, sur des plans de polarisation qui doivent appartenir à un même rayon simple, progressivement dévié suivant la même loi de proportionnalité. Il reste à savoir quel est ce rayon.

D'abord, on comprend avec évidence qu'il doit être placé vers le milieu du spectre. Mais on peut en avoir une indication plus précise : tous les milieux liquides qui ne contiennent qu'une seule substance active, autre que l'acide tartrique, dévient les plans de polarisation des divers rayons simples, suivant des lois de dispersion très-peu différentes, ce que l'on reconnaît à la similitude des teintes qui se succèdent dans l'image ε, à mesure que l'on tourne la section principale du prisme analyseur sur les portions correspondantes de l'amplitude qu'embrassent les plans de polarisation dispersés. Or, dans le plus grand nombre de ces cas, la composition de ces teintes, et leur ordre de succession, sont tout à fait pareils à ce qu'on observe à travers les plaques de quartz taillées perpendiculairement à l'axe ; et, quoique l'action exercée par cette dernière substance ne soit pas moléculaire, ou du moins ne puisse pas être démontrée telle, l'identité des apparences phénoménales qu'elle produit permet de prendre celles-ci comme type des autres. En les analysant avec beaucoup de soin, par un grand nombre d'épreuves, j'ai reconnu que, dans le quartz, les déviations angulaires des divers rayons simples ont, à épaisseur égale, des grandeurs très-approximativement, sinon rigoureusement, réciproques aux carrés des longueurs de leurs axes, ou de leurs ondulations, si l'on veut énoncer le résultat dans le système des ondes (1). D'après cette loi, la *teinte*

(1) *Mémoires de l'Académie des Sciences,* tomes II et Y l'an
lyse prismatique de la teinte de passage ε_p m'a fait re n

de passage coïncide, dans le quartz, avec le plan de polarisation moyen des rayons jaunes. Il en doit donc être encore ainsi pour le très-grand nombre de liquides actifs qui dispersent les plans de polarisation identiquement comme lui, autant qu'on en peut juger. Quant à ceux pour lesquels cette identité d'effets est moins complète, la différence est si petite, qu'en y attribuant de même la *teinte de passage* au plan de polarisation des rayons jaunes, on ne saurait commettre qu'une très-faible erreur, laquelle n'aura aucune importance dans les phénomènes que je veux ici particulièrement considérer. On s'en convaincra d'avance, par le fait très-général, dont je vais exposer l'analyse.

Prenons le quartz taillé perpendiculairement à l'axe, ou tout liquide actif, qui disperse les plans de polarisation sensiblement comme lui, et observons-les à travers une certaine épaisseur E. La déviation mesurée à travers le verre rouge y fera connaître α_r; la déviation observée de la *teinte de passage* y donnera α_j, puisque cette teinte s'y forme quand la section principale du prisme analyseur est dirigée dans le plan de polarisation des rayons jaunes. Or, les équations (1), fondées sur la loi de proportionnalité, donnent

$$\frac{\alpha_r}{\alpha_j} = \frac{Er}{Ej} = \frac{r}{j}.$$

L'épaisseur choisie E ayant disparu de cette égalité, il s'ensuit que le rapport $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$ se présentera toujours avec la même valeur $\frac{r}{j}$, quelle que soit l'épaisseur de la plaque, ou du milieu actif, à travers laquelle on le mesure. C'est ce que l'expérience confirme très-exactement. Dans le quartz, et

quartz, et dans beaucoup d'autres substances qui exercent un mode de dispersion analogue, le jaune y manque totalement; ce qui prouve que, dans ces circonstances, l'image extraordinaire ε présente cette teinte, lorsque la section principale du prisme analyseur coïncide avec le plan des rayons jaunes moyens.

dans tous les milieux qui dispersent les plans de polarisation sensiblement comme lui, ce rapport conclu de l'observation, ou calculé d'après la loi des accès, se trouve avoir pour valeur extrêmement approchée, $\frac{23}{30}$; en sorte que si, à travers une certaine épaisseur, la déviation est de 30 degrés pour le plan de polarisation des rayons jaunes, elle sera de 23 degrés pour le plan de polarisation des rayons rouges. C'est là ce que j'ai appelé le *rapport de dispersion*.

Prenons maintenant un milieu actif, qui ne disperse pas ces plans tout à fait comme le quartz, mais cependant toujours dans des amplitudes continûment croissantes avec la réfrangibilité. La teinte de passage y répondra encore à un rayon simple, qui pourra être différent de j, et que je désignerai généralement par j_1. Alors, en appliquant à ce cas les équations (1), qui le supposent être un rayon simple, on aura

$$\frac{\alpha_r}{\alpha_{j_1}} = \frac{\mathrm{E}r}{\mathrm{E}j_1} = \frac{r}{j_1}.$$

Le *rapport de dispersion*, ainsi évalué, devra donc encore se trouver constant à toute épaisseur, ce que l'expérience constate, en effet, très-exactement; et, comme je l'ai dit, c'est là ce qui prouve que la teinte de passage coïncide toujours, dans un même milieu, avec le plan de polarisation d'un même rayon simple. Mais si le rayon j_1 diffère du rayon j, ou si, étant de même nature, la loi de dispersion propre au milieu observé l'écarte plus ou moins du rayon r que ne fait le quartz, le rapport $\frac{r}{j_1}$ ne sera plus $\frac{23}{30}$; et la différence s'accroîtra avec l'inégalité des lois de dispersion. Or, dans toutes les expériences que j'ai pu faire sur des milieux ne contenant qu'une seule substance active autre que l'acide tartrique, comme dans ceux que j'aurai ici à employer, je n'ai jamais trouvé le rapport de dispersion plus grand que $\frac{24}{30}$, ni plus petit que $\frac{20}{30}$. De sorte que, dans ces cas extrêmes, la déviation observée de la teinte de passage étant

supposée de 30 degrés pour le rayon jaune, celle du rayon rouge a été seulement de 20 ou 24 degrés au lieu de 23. Ainsi, même alors, la loi de la dispersion, quoique différente de celle du quartz, ne s'en écartait que peu, comme cela arrive dans la réfraction prismatique, lorsqu'on l'étudie dans des matières différentes. J'admettrai donc la petitesse de cet écart, à titre de fait, pour les substances sur lesquelles je vais opérer; et, me fondant sur l'identité de coloration que présente la teinte de passage, quand on l'y détermine par le même procédé que dans le quartz, j'admettrai aussi qu'elle y coïncide de même avec le plan de polarisation des rayons jaunes, ce qui fera porter la dissemblance du rapport de dispersion $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$, sur la seule dissemblance des lois de cette dispersion.

Ceci étant convenu, on se propose de résoudre le problème suivant:

On donne deux milieux liquides, A, A′, ayant des pouvoirs rotatoires de même sens, ou de sens contraires, pour chacun desquels on a déterminé expérimentalement le rapport de dispersion $\frac{\alpha_r}{\alpha_j}$. On demande d'assigner les épaisseurs e, e', à travers lesquelles on devra les observer, pour que les plans de polarisation des rayons rouges, et ceux des rayons jaunes, se trouvent finalement rassemblés dans une même déviation angulaire.

Je prends pour type de calcul le cas où les pouvoirs rotatoires seraient de même sens, et je considère symboliquement comme positives, les déviations qu'ils impriment aux plans de polarisation. Quand les formules seront établies dans cette supposition, si l'on veut les appliquer au cas où les pouvoirs seraient de sens contraires, il suffira d'attribuer le signe négatif aux déviations que l'un des liquides produit.

Lorsque deux milieux doués de pouvoir rotatoire moléculaire sont observés en succession, la déviation résultante,

pour chaque rayon simple, est la somme des déviations partielles qu'il a successivement subies. D'après ce fait, l'énoncé algébrique du problème proposé est

$$(2) \qquad \alpha'_j + \alpha_j = \alpha'_r + \alpha_r;$$

et, en remplaçant les déviations par leur expression générale, tirée des équations (1), la condition à laquelle les épaisseurs e, e' devront être assujetties pour y satisfaire, sera

$$(3) \qquad e'(j' - r') + e(j - r) = 0.$$

Dans tous les liquides que nous emploierons à nos expériences, l'action rotatoire, quel que soit son signe, croît avec la réfrangibilité. D'après cela, si elle est de même sens, pour les deux liquides considérés, les différences $j - r$, $j' - r$ seront de même signe, toutes deux positives, ou toutes deux négatives. Alors l'équation (3) ne pourra pas être satisfaite, puisque cela exigerait que les épaisseurs e, e' fussent de signe différent, ce qui n'est pas réalisable. Mais elle le deviendra si les deux liquides ont des pouvoirs rotatoires de sens opposés, parce qu'alors les différences $j - r$, $j' - r'$ auront des signes contraires, ce qui laissera aux épaisseurs e, e', l'identité de signe qu'elles doivent avoir. Le problème proposé n'est donc résoluble que dans ce cas d'opposition des actions.

En l'admettant, l'équation (2) donne

$$\alpha'_j - \alpha'_r = -(\alpha_j - \alpha_r),$$

c'est-à-dire qu'en prenant les épaisseurs e, e', dans le rapport prescrit par l'équation (3), les deux liquides, considérés individuellement, disperseront les plans de polarisation des rayons rouges et des rayons jaunes, dans des amplitudes angulaires d'égale grandeur.

Les valeurs de j, r, j', r' seront connues quand on aura observé séparément les déviations imprimées par chaque liquide, au rayon rouge et à la teinte de passage, à travers

des épaisseurs connues et arbitraires (e), (e'). En effet, si l'on désigne génériquement ces déviations par le symbole (α), on aura, d'après les équations (1),

$$j = \frac{(\alpha)_j}{(e)}; \quad r = \frac{(\alpha)_r}{(e)}; \qquad j' = \frac{(\alpha)'_j}{(e)'}; \quad r' = \frac{(\alpha)'_r}{(e)'}.$$

Ces mêmes déviations feront connaître les rapports de dispersion n, n', propres aux deux liquides ; car elles donneront

$$n = \frac{(\alpha)_r}{(\alpha)_j} = \frac{r}{j}; \qquad n' = \frac{(\alpha)'_r}{(\alpha)'_j} = \frac{r'}{j'}.$$

Si l'on introduit ces nouvelles données dans l'équation (3), elle prendra cette forme,

$$(3) \qquad e'j'(1 - n') + ej(1 - n) = 0,$$

ou encore

$$e'r'\frac{(1 - n')}{n'} + er\frac{(1 - n)}{n} = 0,$$

et, en remplaçant les produits ej, er, $e'j'$, $e'r'$, par les déviations qu'ils représentent, on aura généralement

$$\alpha'_j (1 - n') + \alpha_j (1 - n) = 0,$$
$$\alpha'_r (1 - n') + \alpha_r \frac{n'(1 - n)}{n} = 0.$$

De là on tire

$$(4) \qquad \alpha'_j + \alpha_j = -\alpha_j \frac{(n' - n)}{1 - n'},$$

$$\alpha'_r + \alpha_r = -\alpha_r \frac{(n' - n)}{n(1 - n')} = -\alpha_j \frac{(n' - n)}{1 - n'}.$$

Ce qui reproduit, par somme, l'équation fondamentale (2), et vérifie l'exactitude des transformations que nous lui avons fait subir. La déviation résultante $\alpha'_j + \alpha_j$, ou $\alpha'_r + \alpha_r$, qui se trouve alors commune aux plans de polarisation des rayons jaunes et des rayons rouges, a donc pour valeur

$$-\alpha_j \frac{(n' - n)}{1 - n'},$$

ou, ce qui revient au même,

$$-ej\frac{(n'-n)}{1-n'},$$

la déviation α_j, devant être calculée pour l'épaisseur e, associée avec e', dans le rapport prescrit par l'équation (3).

Ces formules suffisent pour toutes les expériences que l'on peut faire sur des liquides observés en succession dans des tubes séparés, et je vais de suite les appliquer à ce genre de recherches. L'opposition qu'elles exigent, dans le sens des actions rotatoires exercées par les deux liquides, a son analogue dans la compensation prismatique. L'opposition de signe des angles réfringents exprime l'opposition du sens de la dispersion exercée par les deux prismes, quand on les place base contre pointe.

Les épaisseurs e, e' étant ainsi réglées par l'équation (3), les plans de polarisation des rayons j et r, j' et r', se trouveront rassemblés dans une même déviation finale. Mais cette concordance s'étendra-t-elle aux plans des autres rayons? Pour que cela fût, il faudrait que le rapport $\frac{j-r}{j'-r'}$ restât constant pour tout rayon quelconque du spectre que l'on y substituerait au rayon jaune, r et r' conservant les mêmes valeurs. Or ceci supposerait que la loi de la dispersion est identiquement pareille pour les deux liquides dans toute l'étendue du spectre. C'est, en effet, ce que montre l'équation (4), quand on l'adapte au cas d'opposition des deux liquides. Pour le faire voir, reprenons-la, sous ses deux formes équivalentes :

$$\alpha'_j+\alpha_j=-\alpha_j\frac{(n'-n)}{1-n'} \quad \text{et} \quad \alpha'_r+\alpha_r=-\alpha_r\frac{(n'-n)}{n(1-n')}.$$

Concevons que le symbole j s'applique ici à un rayon quelconque du spectre. Les rapports de dispersion n, n', déterminés expérimentalement pour ce rayon rapporté au rayon rouge, devront, suivant l'hypothèse que nous exa-

minons, se trouver toujours égaux dans les deux liquides, ce qui anéantira le second membre de l'équation. Il en résultera donc généralement :

$$(5) \qquad \alpha'_j + \alpha_j = 0,$$

c'est-à-dire que la déviation résultante, pour chaque rayon, sera nulle ; de sorte qu'après leur convergence finale, ils auront tous repris leur sens de polarisation primitif. Cela est analogue à ce qui arrive pour les dispersions prismatiques, quand on veut les compenser par l'opposition de deux prismes formés de matières où elles suivent exactement les mêmes lois, ce qui ne se réalise qu'autant que ces matières sont les mêmes. Alors la compensation est, en effet, rigoureusement commune à tous les rayons. Mais ils se trouvent ramenés sur leur direction primitive et commune d'incidence. C'est une chose curieuse que des phénomènes de nature aussi diverse puissent offrir tant de correspondance dans leurs détails.

Toutefois ce cas de compensation parfaite se réalise, dans les phénomènes rotatoires, avec moins de restriction que dans la réfraction prismatique. Car il existe, et l'on connaît des liquides qui, avec des pouvoirs rotatoires d'énergie différente et de sens contraire, dispersent les plans de polarisation de tous les rayons lumineux, suivant des lois si approximativement, je dirais volontiers si exactement pareilles, que l'on peut les compenser l'un par l'autre conformément aux formules précédentes, sans que les déviations résultantes présentent aucune trace appréciable de coloration à l'observation la plus attentive. Telles sont, par exemple, les solutions aqueuses de sucre de canne pur, et les solutions de ce même sucre, interverti par l'acide chlorhydrique. J'ai rapporté dans les *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome X, page 35, une expérience effectuée ainsi, sur deux solutions de ce genre, dont les résultats n'ont rien laissé à désirer. Ces solutions étant données,

on détermine d'abord, par des observations faites avec le verre rouge, les déviations r, r', que chacune d'elles imprime au rayon rouge à travers l'unité d'épaisseur. Alors les épaisseurs quelconques e, e', à travers lesquelles il faut les observer en succession, pour que leurs actions sur ce même rayon se compensent, s'obtiennent par l'équation (5), en lui donnant cette forme,

$$e'r' + er = o,$$

d'où l'on voit que les épaisseurs e, e' doivent être réciproques à r et à r'. Si l'on met les deux liquides dans des tubes séparés, dont les longueurs satisfassent à cette condition, et qu'on les établisse sur l'appareil de polarisation à la suite l'un de l'autre, leurs actions se trouvent effectivement compensées, non-seulement pour le rayon rouge, mais pour tous les autres rayons du spectre; et le faisceau lumineux, après avoir traversé les deux, se trouvera complétement ramené à son plan de polarisation primitif.

Une compensation, tout aussi générale et parfaite de ces actions, s'opérera encore, quand on observera les deux liquides réunis dans un même tube, où on les aura mêlés dans des proportions de volume v, v', inverses de r, r' ; du moins, si les molécules des deux systèmes, en se mêlant les unes aux autres, n'exercent pas entre elles des réactions qui modifieraient leurs pouvoirs rotatoires antérieurs. J'ai donné, dans le Mémoire cité, page 32, § 16, la démonstration théorique de cette déduction; et elle s'est trouvée complétement confirmée par l'expérience pour les deux solutions de sucre sur lesquelles j'opérais. Mais la nullité de réaction mutuelle qu'elle exige est rare, et je rapporterai tout à l'heure des exemples dans lesquels les effets de cette réaction apparaîtront manifestement.

II. — *Application des formules précédentes à la compensation achromatique des pouvoirs rotatoires exercés par le camphre des laurinées, et par l'essence de térébenthine provenant du* Pinus maritima, *ces deux substances étant observées en succession dans des tubes séparés.*

Première expérience. — L'essence dont j'ai fait usage avait été soigneusement rectifiée par plusieurs distillations sur la chaux. Sa densité, prise à $22\frac{3}{4}$ degrés de température centésimale, était 0,861775, celle de l'eau distillée, à la même température, étant 1. Je l'ai observée dans un tube de verre ayant pour longueur $150^{mm},9$; et, à la température de 14 degrés, j'ai trouvé :

$$\alpha_r = -44^o,8$$
$$\alpha_j = -56^o,5$$

ce qui donne

$$n = \frac{\alpha_r}{\alpha_j} = \frac{23,7876}{30}.$$

Comme cette essence a été conservée dans le même tube qui a toujours servi comme type dans les expériences de compensation que je vais rapporter, je prendrai sa longueur $150^{mm},9$ pour l'unité d'épaisseur. Alors les déviations observées, α_r ou α_j, devront être employées dans nos formules, comme représentant respectivement les valeurs de r et de j.

Ces expériences m'ont été suggérées par une circonstance occasionnelle. M'étant proposé d'étudier le pouvoir rotatoire du camphre dissous dans l'acide acétique, j'avais formé une solution de ce genre, contenant, dans chaque unité de poids, les proportions suivantes :

Camphre cristallisé.	0,555061
Acide acétique	0,444939
La densité de la solution à la température de 11 degrés était.	1,009295

Cette solution a été observée dans un tube de verre ayant

pour longueur 197^{mm},95 ; et les déviations qu'elle y opérait se sont trouvées avoir les valeurs suivantes, que je désigne par les mêmes symboles affectés d'un accent :

$$\alpha'_r = + 40^\circ{,}15$$
$$\alpha'_j = + 60^\circ{,}50$$

ce qui donne

$$n' = \frac{\alpha'_r}{\alpha_j} = \frac{19{,}9091}{30}.$$

Si l'on compare ces nombres aux précédents, on voit que, dans les conditions où les deux liquides ont été observés, et en rapportant leurs effets à leurs sens d'actions propres, la solution camphorique dévie les rayons rouges moins que ne fait l'essence, et dévie plus qu'elle les rayons jaunes. Le hasard m'ayant offert ce rapprochement, je pensai qu'il y aurait de l'intérêt à observer les deux tubes en succession, pour voir dans quel ordre les plans de polarisation des autres rayons seraient dispersés. Je le fis donc, et cela me donna l'idée de chercher, théoriquement, les rapports des épaisseurs qu'il faudrait donner aux deux systèmes, pour qu'ils se fissent l'un à l'autre une opposition plus exacte et plus complète. Cela me conduisit aux formules de compensation, que j'ai exposées plus haut. Ne les possédant pas alors, je me bornai à constater les détails du phénomène tel qu'il se présentait, et je vais les rapporter ainsi. Quand je les aurai exposés, j'appliquerai les formules à cet exemple même, ce qui nous en fournira une vérification numérique, et, pour ainsi dire, matérielle, qui ne sera pas sans utilité.

J'ai d'abord déterminé par observation la déviation de la teinte de passage et celle du rayon rouge à travers le système des deux tubes. Ces deux déviations, déduites théoriquement de leurs composantes, devaient avoir les valeurs suivantes :

$$\alpha_r + \alpha'_r = - 44^\circ{,}8 + 40^\circ{,}15 = - 4^\circ{,}65,$$
$$\alpha_j + \alpha'_j = - 56^\circ{,}5 + 60^\circ{,}5 \;\; = + 4^\circ.$$

J'ai trouvé par expérience :

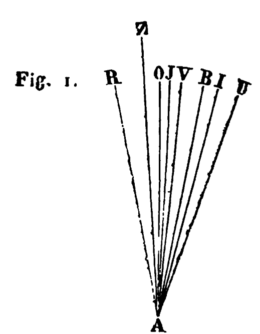
Pour la première résultante.... — 3°,25

Pour la seconde............ + 4°

La petite différence que l'on remarque dans la déviation du rayon rouge peut provenir de ce qu'elle a été observée dans un état du ciel défavorable ; et aussi de ce que, n'y attachant alors que peu d'importance, j'avais en vue d'en constater le signe, plutôt que la quantité rigoureuse.

J'eus encore la curiosité de mesurer la déviation résultante à travers un verre coloré par l'oxyde de chrome, et qui transmet presque uniquement les rayons verts, avec un faible accompagnement de jaune et de bleu. Je l'ai trouvée égale à + 5° ; excédant ainsi de 1 degré celle des rayons jaunes simples.

D'après ces indications, la totalité du spectre semble avoir dû être dispersée suivant l'ordre relatif, représenté ici dans la *fig.* 1, où la direction de la polarisation primi-



tive est désignée par la droite AZ. On a été contraint d'y exagérer les déviations absolues des rayons les moins réfrangibles, *r*, *o*, *j*, *v*, pour les faire aisément distinguer les unes des autres ; et l'on a supposé les déviations des rayons les plus réfrangibles, continûment croissantes au delà de celles-là, dans l'ordre des réfrangibilités. Cette disposition, indiquée ici par l'analogie, sera confirmée plus tard par une analyse théorique.

A la seule inspection de cette figure, on peut prévoir généralement toute la succession de teintes que l'image extraordinaire donnée par le prisme analyseur présentera, quand on dirigera la section principale de ce prisme dans des azimuts divers autour de l'axe de transmission. Il suffit pour cela d'appliquer à chacun de ces cas, la loi de Malus. Ainsi, quand on fera tourner progressivement cette section principale, de gauche à droite, en partant de la direction AR propre au plan de polarisation des rayons rouges, l'image extraordinaire E parcourra progressivement une série de nuances, toutes pareilles à celles que lui impriment, en général, les liquides qui dévient les plans de polarisation vers la droite de l'observateur, dans l'ordre des réfrangibilités (1). Si au contraire, en faisant partir le prisme de cette même direction AR, on le fait mouvoir de droite à gauche, sa section principale se trouvant en dehors de tous les plans de polarisation, et s'écartant toujours davantage de leur ensemble, l'image extraordinaire E se présentera d'abord d'un beau bleu, qui pâlira progressivement par l'adjonction croissante des autres rayons simples, à mesure que l'on tournera le prisme; jusqu'à ce qu'elle arrive au blanc sensiblement complet, sans prendre d'autres nuances intermédiaires. Tout cela est manifestement confirmé par les deux séries suivantes d'observations que je fis, dans chacun de ces sens, uniquement pour constater la série de ces apparences phénoménales, dont je n'avais point, et dont je ne cherchais pas alors, l'interprétation, par théorie.

---

(1) Ici, et dans toute la suite du Mémoire, j'emploierai les lettres capitales O, E, pour désigner l'image ordinaire et l'image extraordinaire, que l'on observe à travers le prisme analyseur, dans chaque direction que l'on donne à sa section principale, autour du plan de polarisation primitif. Comme cette application symbolique ne se rencontrera que dans le discours, ou en tête des tableaux d'expériences, on la distinguera suffisamment de celle que nous avons faite de la lettre E pour désigner des épaisseurs, dans les formules préliminaires de la page 417.

1re SÉRIE. — *Le prisme analyseur étant mû de gauche à droite.*

AZIMUT de la section principale du prisme analyseur, compté de Az A	TEINTE DE L'IMAGE ORDINAIRE. O	TEINTE DE L'IMAGE EXTRAORDINAIRE. E
− 4°	Jaune citron.	Bleu clair.
0	Jaune.	Bleu très-bon, sombre.
+ 2	Jaune un peu verdâtre.	Bleu moins franc; commence à se violacer.
4	Jaune très pâle.	Violet bleuâtre (passage).
5	Jaune très-pâle.	Rouge violacé.
7	Jaune très-pâle.	Rouge mordoré.
9	Jaune presque blanc.	Rouge rose, déjà un soupçon de jaunâtre.
13	Jaune presque blanc.	Rouge jaunâtre.
15	Jaune presque blanc.	Orangé rougeâtre.
18	Blanc presque complet.	Jaune rougeâtre moins coloré (couleur de bois blanc).
21	Blanc sensiblement.	Jaune pâle.
28	Blanc sensiblement.	Jaune plus pâle.
38	Blanc à peine bleuâtre.	Jaune très-pâle.
48	Blanc à peine bleuâtre.	Jaune tr.-pâle un peu verdâtre.

2e SÉRIE. — *Le prisme analyseur transporté de droite à gauche.*

− 4°	Jaune citron.	Bleu clair.
7	Jaune plus foncé.	Bleu plus clair.
9	Jaune.	Bleu plus blanchâtre.
11	Jaune.	Bleu plus blanchâtre.
13	Jaune.	Bleu plus blanchâtre, bleu de ciel léger.
16	Jaune plus blanchâtre.	Bleu plus blanchâtre.
19	Jaune.	Bleu plus blanchâtre.
23	Jaune clair, mais encore bon.	Bleu presque blanc.
26	Jaune clair, mais encore bon.	Bleu à peine coloré.
29	Jaune clair.	Blanc à peine bleuâtre.
32	Jaune clair.	Blanc à peine bleuâtre.
35	Jaune clair encore bon.	Blanc à peine bleuâtre.
40	Jaune clair.	Blanc encore un peu bleuâtre.

Ces deux séries embrassant une amplitude de 88, présentent toutes les phases de coloration que parcourent les deux images O, E, puisqu'elles échangent réciproquement leurs teintes, d'un quadrant à un autre. On voit que, dans chaque sens de mouvement du prisme, elles se montrent concordantes avec le mode de dispersion des plans de polarisation, que suppose la *fig.* 1.

Je vais maintenant calculer, d'après nos formules, la longueur e' qu'il aurait fallu donner au tube contenant la solution camphorique, pour que son action compensât plus exactement celle du tube d'essence. On verra, par les opérations mêmes, que tout ce calcul n'est qu'une application continuelle de la loi de proportionnalité, ce qui le rend irrécusable.

La première chose à faire, c'est de déterminer les valeurs des déviations r', j', que la solution camphorique exercerait à travers l'unité d'épaisseur q ue nous avons prise égale à $150^{mm},9$. Ces valeurs seront évidemment :

$$r' = +\,40^\circ,15\,\frac{150,9}{197,95} = +\,30^\circ,6062,$$

$$j' = +\,60^\circ,5\,\frac{150,9}{197,95} = +\,46^\circ,1200.$$

J'ai à peine besoin de dire que ces calculs, et tous les suivants, doivent être effectués par les logarithmes.

De là on tire, par différence,

$$j' - r' = +\,15^\circ,5138.$$

Les observations faites à travers le tube d'essence, page 430, donnent

$$j - r = -\,11^\circ,7.$$

Conséquemment, l'équation (3), page 425, qui règle le rapport des épaisseurs de compensation e, e', deviendra ici :

$$+\,e'.\,15^\circ,5138 - e\,11^\circ,7 = 0,$$

et, en y attribuant à e sa valeur convenue, $150^{mm},9$,

elle donnera

$$e' = 150^{mm},9 \cdot \frac{11,7}{15,5138} = 113^{mm},807.$$

Telle aurait donc été la longueur qu'il aurait fallu donner au tube contenant la solution camphorique, pour que son action rotatoire compensât celle du tube d'essence; de manière que le plan de polarisation des rayons rouges, et celui des rayons jaunes se trouvassent rassemblés dans une même déviation finale. On peut aisément constater que cette condition aurait été effectivement satisfaite. Car, d'après la loi de proportionnalité, les déviations α'_r, α'_j, opérées par la solution camphorique, auraient eu les valeurs suivantes :

$$\alpha'_r = +\ 40°,15\ \frac{113,807}{197,95} = +\ 23°,0827,$$

$$\alpha'_j = +\ 60°,5\ \frac{113,807}{197,95} = +\ 34°,7822;$$

et comme le tube d'essence donne

$$\alpha_r = -\ 44°,8; \qquad \alpha_j = -\ 56°,5,$$

il en serait résulté :

Pour les rayons rouges... $\alpha_r + \alpha'_r = -\ 21°,7173$

Pour les rayons jaunes... $\alpha_j + \alpha'_j = -\ 21°,7178$

Ce qui ne diffère que de quelques unités dans la dernière décimale provenant des parties proportionnelles. Je regrette de n'avoir pas eu alors la connaissance des conditions théoriques, d'après lesquelles ce résultat aurait pu être réalisé. Mais la loi de proportionnalité d'où il se déduit le rend mathématiquement certain (1).

(1) Le calcul qui donne le rapport des épaisseurs de compensation, $\frac{e'}{e}$ peut être abrégé de la manière suivante : soit E l'épaisseur connue à travers laquelle on a observé le liquide A, et soit E' l'épaisseur également connue, à travers laquelle on a observé le liquide A'. Les déviations α_r et α_j

Deuxième expérience (1). — Cette seconde expérience a été faite, comme la première, pour un tout autre but que de l'appliquer à des compensations achromatiques, et sans la connaissance des formules qui servent à les préparer. Mais le hasard en avait réglé les proportions si convenablement pour cet usage, qu'elle s'y est trouvée adaptée entre des limites d'erreur, que l'œil ne pouvait plus apprécier.

Un des liquides qu'on y a employés, était encore une solution de camphre dans l'acide acétique, laquelle contenait, dans chaque unité de poids :

Camphre cristallisé.......	0,162597
Acide acétique..........	0,837403

Sa densité à la température de 11°,5 était 1,049081, celle de l'eau distillée étant 1 à cette même température. On l'a observée dans un tube de verre ayant pour longueur 500^{mm},50; et elle y a donné :

$$\alpha'_r = + 26°,14$$
$$\alpha'_j = + 38°,66$$

mesurées dans ces épaisseurs, donneront généralement

$$j - r = \frac{\alpha_j - \alpha_r}{E}, \qquad j' - r' = \frac{\alpha'_j - \alpha'_r}{E'}.$$

Substituez ces valeurs dans l'équation (3), qui est

$$e'(j' - r') + e(j - r) = 0;$$

et, puisque e peut être pris arbitrairement, faites-le, par convention, égal à E. Alors l'équation (3) vous donnera

$$e' = -E' \frac{(\alpha_j - \alpha_r)}{\alpha'_j - \alpha'_r}.$$

e' sera l'épaisseur du liquide A′, qui compense l'épaisseur e ou E, du liquide A; et vous l'obtiendrez ainsi, d'après les déviations immédiatement observées, sans avoir besoin de calculer r' et j'.

(1) On trouvera plus loin, page 461, une expérience qui est faite dans les mêmes conditions d'opposition que celle-ci, pour le rayon rouge, mais par une mixtion immédiate des deux substances à pouvoirs contraires, sans l'intermédiaire de dissolvants inactifs. Les dissemblances que cette différence d'état entraine, sont signalées dans la page 463.

d'où l'on déduit

$$n' = \frac{\alpha'_r}{\alpha'_j} = \frac{20,2845}{30}.$$

On lui a opposé le même tube d'essence de térébenthine, employé dans l'expérience précédente, pour lequel on avait

$$\alpha_r = -\ 44°,8$$
$$\alpha_j = -\ 56°,5$$

conséquemment

$$n = \frac{\alpha_r}{\alpha_j} = \frac{23,7876}{30}.$$

Les déviations finales, résultantes des actions opposées, devaient donc être, d'après ces nombres :

$$\alpha_r + \alpha'_r = -\ 18°,66, \qquad \alpha_j + \alpha'_j = -\ 17°,84.$$

Ces deux sommes diffèrent entre elles de 0°,82. Mais si l'on considère qu'une si petite différence résulte de la combinaison de quatre nombres, qui comportent individuellement des incertitudes de 0°,5, quelquefois même de 1 degré, dans des sens divers, on sentira que l'on se trouve ici dans les limites d'erreur des appréciations physiques; et que les résultats effectifs peuvent seuls apprendre si la différence numérique dont il s'agit, doit être admise comme réelle, ou comme pratiquement négligeable. Or on va voir que l'observation la plus attentive la range dans cette dernière catégorie. La preuve de ce fait se tire des tableaux suivants, où l'on a consigné les apparences des deux images données par le prisme analyseur, dans une amplitude de course embrassant un quadrant, ce qui leur fait subir toutes les variations successives qu'elles peuvent présenter.

Première série. — *Le prisme analyseur étant mû de droite à gauche.*

AZIMUT de la section principale du prisme analyseur A	TEINTE DE L'IMAGE ORDINAIRE. O	TEINTE DE L'IMAGE EXTRAORDINAIRE. E
0°	Blanc.	Blanc sensiblement, moins abondant que O.

Depuis cette position du prisme, jusqu'à l'azimut — 20° ↖, l'image E perd graduellement de son intensité, sans présenter aucune trace sensible de coloration ; à — 20°, on a le résultat suivant :

— 20° ↖	Blanc total.	E sensiblement nul.

Dans les azimuts négatifs, qui suivent — 20°, l'image E reparaît, en reprenant son intensité par les mêmes phases d'accroissement, sans paraître plus sensiblement colorée.

Seconde série. — *Le prisme analyseur étant mû de gauche à droite.*

0°	Blanc.	Blanc sensiblement, moins abondant que O.

Depuis cette position du prisme, jusqu'à l'azimut + 70° ↗, l'image E augmente progressivement d'intensité, en restant incolore ainsi que O ; à + 70°, on a le résultat suivant :

+ 70° ↗	O sensiblement nul.	Blanc total.

Si l'on devait regarder ces résultats d'observation comme mathématiquement exacts, il faudrait en conclure que, dans les conditions relatives d'épaisseur où les deux liquides exercent ici leurs actions contraires, les plans de polarisation de tous les rayons simples se trouvent finalement réunis

dans la déviation commune — 20°↘. Mais, pour que ces mêmes apparences se produisent physiquement, dans les limites d'appréciation que l'œil peut en faire, il suffit que tous ces plans se trouvent dispersés dans une amplitude angulaire si petite, que leur écart mutuel n'ait pas d'influence perceptible sur la composition des images O, E. Cette condition de tolérance s'aperçoit clairement, et se précise, en appliquant ici la loi de Malus. Considérons, en effet, l'ensemble des rayons simples qui composent une des nuances sensiblement homochromatiques du spectre; et, désignant par H la somme de leur lumière, supposons, pour la facilité du calcul, qu'ils soient tous réunis dans une commune déviation finale $\alpha+\alpha'$, ce qui donnera une approximation toujours suffisante de leur effet total dans les images où ils concourent. Alors, quand on placera la section principale du prisme analyseur dans l'azimut quelconque $-20^\circ+a$, la portion de leur propre lumière qui se portera dans l'image ordinaire O, ou dans l'image extraordinaire E, sera, d'après la loi de Malus :

Pour l'image O... $H\cos^2(\alpha+\alpha'+20^\circ-a)$
Pour l'image E... $H\sin^2(\alpha+\alpha'+20^\circ-a)$

Il suffira de raisonner sur la dernière, puisque la somme des deux est toujours H.

Plaçons d'abord le prisme dans l'azimut même, -20°. a sera nul; et la quantité de lumière H, contenue dans E, aura pour expression

$$H\sin^2(\alpha+\alpha'+20^\circ),$$

ou, pour abréger,

$$H\sin^2 X,$$

en nommant X l'écart de la déviation résultante, autour de l'azimut -20°. Chaque nuance homochromatique du spectre fournira un produit de cette forme, et leur somme composera l'image E.

Or nos tableaux nous apprennent que, dans cette posi-

tion du prisme analyseur, l'image E est sensiblement nulle. Si ce fait devait être interprété mathématiquement, il s'ensuivrait que chacun des produits carrés, qui entrent en somme dans cette image, est nul séparément; c'est-à-dire que la déviation résultante $\alpha + \alpha'$ est égale à — 20°, pour toutes les espèces de rayons simples.

Mais, au point de vue physique, le même fait admet une interprétation plus générale. C'est que chacun des produits partiels dont E se compose, soit d'une telle faiblesse, que leur somme même devienne imperceptible pour l'œil. Alors la dispersion des plans de polarisation pourra n'être pas absolument nulle; il suffira qu'elle soit contenue dans une amplitude angulaire extrêmement restreinte. Telle est donc la seule conclusion certaine à laquelle nous devions nous arrêter.

Pour la justifier par une application numérique, admettons, par exemple, que les déviations résultantes — 18°,66 ou — 17°,84, déduites plus haut de l'observation, pour les rayons rouges et les rayons jaunes, fussent parfaitement exactes. Les produits que ces deux nuances du spectre apporteraient à l'image E, dans la position que nous donnons ici au prisme analyseur, seraient :

Pour la division rouge.... $R \sin^2 . 1^\circ,34 = \frac{1}{1337,8} R$

Pour la division jaune.... $J \sin^2 . 2^\circ,16 = \frac{1}{639,3} J$

On ne peut douter que ces composantes ne soient imperceptibles à l'œil, quand le faisceau blanc qui doit les fournir provient de la lumière du ciel, affaiblie par la réflexion qui la polarise, et transmise ensuite par un diaphragme circulaire qui n'a que quelques millimètres d'ouverture. Dans ces circonstances de l'expérience, l'extinction sensiblement complète de E dans l'azimut — 20°, prouve seulement que tous les rayons simples ont des déviations finales assez peu écartées de cette direction pour

que le produit H $\sin^2 X$ soit insensible relativement à chacun d'eux. Cela exige donc que l'angle X soit surtout fort petit pour la portion du spectre la plus brillante, qui comprend les rayons *r*, *o*, *s*, *v*; les autres, *b*, *i*, *u*, dont la faculté illuminante est moindre, étant répartis autour de ceux-là, ou même parmi eux, dans une amplitude d'arc qui pourrait être un peu moins restreinte; principalement les *u*, qui sont en proportion relativement faible dans la lumière qu'une atmosphère sereine réfléchit.

L'état sensiblement incolore de l'image E, dans toutes les autres positions du prisme analyseur, est une conséquence mathématique de ce premier fait. Pour le prouver, je reprends l'expression générale des produits partiels, quand la section principale du prisme analyseur est dirigée dans l'azimut quelconque $-20^\circ + a$, et je lui donne la forme suivante :

$$H \sin^2(\alpha + \alpha' + 20^\circ - a) = H \sin^2 a - \frac{1}{2} H \sin 2a \sin 2(\alpha + \alpha' + 20^\circ)$$
$$- H \cos 2a \sin^2(\alpha + \alpha' + 20^\circ).$$

Le premier terme du second membre a le facteur $\sin^2 a$, qui sera commun à toutes les espèces de rayons simples, d'où il suit que la somme de ces produits composera du blanc parfait, exactement la même quantité que E contiendrait dans cette position du prisme, si tous les plans de polarisation étaient réunis dans l'azimut commun -20°. Les deux termes qui suivent celui-là proviennent de l'écart de ces plans, autour de l'azimut -20°; et comme leur valeur, pour chaque rayon simple, est différente, ils expriment la portion de lumière colorée qui se soustrait du blanc parfait, ou qui s'y ajoute, pour composer l'image E. Or l'évanouissement de E, quand *a* est nul, prouve que le dernier de ces termes est insensible, même en somme, à cause de son facteur $\sin^2(\alpha + \alpha' + 20^\circ)$. Tous les accidents de coloration que E pourra présenter, dépendront donc du terme précédent, lequel contenant le

facteur sin 2 $(\alpha + \alpha' + 20^\circ)$, qui est reconnu très-petit, ne produira, en somme, qu'une quantité de lumière très-faible, où les diverses couleurs simples se trouveront toujours mêlées en proportions inégales, selon la valeur du facteur très-petit qui leur appartient. Or les traces de coloration qui pourront rester dans cet ensemble, deviendront ainsi facilement inappréciables pour l'œil, étant fondues, et comme perdues, dans la masse relativement beaucoup plus considérable de lumière blanche, que produira le terme $H \sin^2 a$, dès que l'angle a ne sera pas très-petit. Ce sera donc surtout dans les très-petites valeurs de cet angle qu'il faudra chercher si la coloration de l'image E est perceptible; et, dans notre expérience actuelle, l'observation prouve qu'elle ne l'est pas.

Dans cette expérience, la solution camphorique observée à travers l'épaisseur $500^{mm},5$ nous a donné

$$\alpha'_j - \alpha'_r = +12^\circ,5.$$

Admettons cette donnée comme rigoureuse. Ayant pris pour unité d'épaisseur celle du tube d'essence, $150^{mm},9$, nous déduirons de là

$$j' - r' = +12^\circ,5 \frac{150,9}{500,5}.$$

L'observation nous a donné pour l'essence :

$$j - r = -11^\circ,7.$$

Or l'équation qui règle le rapport des épaisseurs de compensation est

$$e'(j' - r') + e(j - r) = 0.$$

En y mettant pour $j - r$, $j' - r'$ les valeurs précédentes, et faisant e égal à $150^{mm},9$, nous en tirerons

$$e' = 500^{mm},5 \frac{11,7}{12,52} = 467^{mm},72.$$

Telle aurait donc été la longueur du tube dans lequel il

aurait fallu observer la solution camphorique, pour qu'en l'opposant au tube d'essence, les rayons rouges et les rayons jaunes eussent éprouvé des déviations résultantes exactement égales.

Ce résultat est facile à constater. En effet, à travers cette épaisseur, la solution camphorique aurait donné :

$$\alpha'_r = +26^\circ,14 \cdot \frac{467,72}{500,5} = +24^\circ,428,$$

$$\alpha'_j = +38^\circ,06 \cdot \frac{467,72}{500,5} = +36^\circ,128;$$

or le tube d'essence donnait

$$\alpha_r = -44^\circ,8, \qquad \alpha_j = -56^\circ,7.$$

De là on tire

$$\alpha_r + \alpha'_r = -20^\circ,372, \qquad \alpha_j + \alpha'_j = -20^\circ,372;$$

ce qui est la condition d'égalité demandée. Il est remarquable qu'avec le tube trop long $500^{mm},5$, l'observation ait fait placer le minimum d'intensité de l'image E dans ce même azimut -20° ; comme si c'était là le milieu de l'amplitude extrêmement restreinte dans laquelle les plans de polarisation étaient alors écartés les uns des autres.

Troisième expérience. — Celle-ci a été faite avec le même camphre, dissous dans l'alcool absolu. La solution contenait, dans chaque unité de poids :

Camphre..	0,4182939
Alcool.....	0,5817060

Sa densité, prise à 13 degrés, était 0,864645. On l'a observée dans un tube de verre ayant pour longueur $299^{mm},10$, la température étant 14 degrés. Elle y a donné :

$$\alpha'_r = +40^\circ,333, \qquad \alpha'_j = +59^\circ,5;$$

d'où l'on déduit

$$n' = \frac{\alpha'_r}{\alpha'_j} = \frac{20,3344}{30}.$$

On lui a d'abord opposé le même tube ayant pour longueur $150^{mm},9$, rempli de l'essence de térébenthine déjà employée dans les expériences précédentes, pour lequel on avait

$$\alpha_r = -44^\circ,8, \qquad \alpha_j = -56^\circ,5;$$

ce qui donnait pour les valeurs théoriques des déviations résultantes :

$$\alpha_r + \alpha'_r = -4^\circ,457, \qquad \alpha_j + \alpha'_j = +3^\circ.$$

Je regrette de n'avoir pas observé la déviation des rayons verts. Toutefois, le grand écart qui existe ici entre les déviations des rayons rouges et jaunes peut faire présumer avec beaucoup de vraisemblance que, dans le reste du spectre, l'ordre des réfrangibilités que suivent les déviations composantes, ne sera pas interverti dans leurs différences. Alors, les plans de polarisation du système résultant, devront se trouver disposés dans un ordre pareil à celui que représente la *fig.* 1, page 432. Aussi, l'image E a-t-elle parcouru des phases de coloration semblables, quand on a fait mouvoir le prisme analyseur vers la droite ou vers la gauche du plan de polarisation primitif. C'est ce que prouvent les observations suivantes, par lesquelles on a seulement voulu constater la marche générale de ces variations, et leurs termes principaux :

Première série. — *Le prisme analyseur étant mû de gauche à droite.*

AZIMUT de la section principale du prisme analyseur compté de Az. A	TEINTE DE L'IMAGE ORDINAIRE. O	TEINTE DE L'IMAGE EXTRAORDINAIRE. E
0°	Blanc à peine jaunâtre.	Bleu sombre, bon.
+ 3 ↗	Blanc à peine jaunâtre.	Violet bleuâtre ou bleu violacé (passage).
6	Blanc moins jaunâtre.	Violet déjà plus rougeâtre.
10	Blanc un peu bleuâtre ?	Rouge jaunâtre.
27	Blanc presque complet.	Rouge orangé, ou orangé rougeâtre.

Seconde série. — *Le prisme analyseur étant mû de droite à gauche.*

0°	Blanc à peine jaunâtre.	Bleu sombre, bon.
— 3 ↖	Blanc jaunâtre.	Bleu très-bon, moins sombre que le précédent.
8	Jaune pâle sensible.	Bleu plus clair et plus abond.
13	Jaune plus décidé.	Bleu plus léger et plus abond.
23	Jaune très-bon.	Bleu très-léger et abondant.
33	Jaune.	Bleu blanchâtre.
63	Jaune plus orangé.	Bleu presque blanc.
73	Rouge orangé, ou orangé rougeâtre.	Blanc presq. complet, à peine bleuâtre.

Tout cela est conforme aux prévisions exposées page 433, lesquelles s'appliquent ici dans tout ce qu'elles ont de général. Commençant alors à me rendre compte des conditions qui pouvaient déterminer la compensation, je pensai que je la rendrais moins imparfaite en opposant à la même épaisseur de solution camphorique une épaisseur plus grande d'essence. Pour y parvenir, je remplis de cette

même essence un tube qui avait $77^{mm},50$ de longueur, et je l'ajoutai au premier. Ce second tube, considéré isolément, devait donner, par la loi de proportionnalité :

$$\alpha_r = -44°,8 \cdot \frac{77,5}{150,9} = -23°,009,$$

$$\alpha_j = -56°,5 \cdot \frac{77,5}{150,9} = -29°,018.$$

Ainsi, en le plaçant à la suite du premier, ils devaient donner en somme, à travers leur épaisseur totale, $228^{mm},4$:

$$\alpha_r = -67°,809, \qquad \alpha_j = -85°,518.$$

En l'opposant donc en succession au tube contenant la solution camphorique, lequel donne

$$\alpha'_r = +40°,333, \qquad \alpha'_j = +59°,5,$$

on aura pour déviations résultantes :

$$\alpha_r + \alpha'_r = -27°,476, \qquad \alpha_j + \alpha'_j = -26°,018.$$

Ces deux nombres étant moins différents l'un de l'autre que les précédents, les plans de polarisation devaient maintenant se trouver dispersés dans une amplitude angulaire beaucoup moindre; par suite de quoi l'image résultante E devait présenter des phases de coloration beaucoup moins marquées Ce fut, en effet, ce qui arriva. Toutefois la compensation n'était pas tout à fait aussi complète que dans la deuxième expérience. Dans l'azimut — 28°, où l'image E atteignait son minimum d'intensité, elle était encore perceptible. Elle présentait un très-petit résidu d'un bleu violacé très-sombre. En détournant tant soit peu le prisme analyseur vers la gauche de cette position, E devient tout de suite blanc un peu jaunâtre; en le détournant vers la droite, E devient blanc un peu bleuâtre. Mais ces nuances ne sont sensibles que par contraste, et seulement tout proche de la position du prisme qui donne le minimum de E. Pour des écarts plus grands de quelques degrés,

cette image ne présente plus de coloration perceptible. Tout cela s'accorde minutieusement avec les formules que nous avons établies à l'occasion de la deuxième expérience, pour calculer le mode de composition chromatique des images E, en nous fondant sur la loi de Malus.

Ici notre solution camphorique, observée avec l'épaisseur $299^{mm},10$, a donné

$$\alpha'_j - \alpha'_r = + 19^\circ, 167.$$

Prenons pour unité d'épaisseur $228^{mm},4$, qui est la longueur totale des deux tubes qu'on lui a opposés ; nous déduirons de là

$$j' - r' = + 19^\circ,167 \cdot \frac{228,4}{299,10}.$$

Par l'observation faite à travers les deux tubes d'essence, nous avons eu

$$j - r = - 17^\circ,709.$$

Mettons ces données dans l'équation

$$e'(j' - r') + e(j - r) = 0,$$

qui règle les épaisseurs de compensation ; en prenant pour e, $228^{mm},4$, nous en tirerons

$$e' = 299^{mm},10 \cdot \frac{17,709}{19,167} = 276^{mm}, 348.$$

Cette évaluation se vérifie par son application même. En effet, supposez la solution camphorique observée à travers cette épaisseur ; elle donnera

$$\alpha'_r = + 40^\circ, 333 \cdot \frac{276,348}{299,10} = + 37^\circ, 265,$$

$$\alpha'_j = + 59^\circ,5 \cdot \frac{276,348}{299,10} = + 54^\circ,974.$$

Or les deux tubes d'essence, tenus bout à bout, donnent

$$\alpha_r = - 67^\circ, 809, \qquad \alpha_j = - 85^\circ,518 ;$$

de là on tirera donc

$$\alpha_r + \alpha'_r = -30^\circ,544, \qquad \alpha_j + \alpha'_j = -30^\circ,544;$$

ce qui est la condition d'égalité demandée, condition qu'il m'aurait été facile de réaliser matériellement si elle m'eût été aussi bien connue alors.

Quatrième expérience. — Celle-ci a été faite avec une solution du même camphre dans le même alcool, établie en d'autres proportions que la précédente. Chaque unité de poids contenait :

Camphre.......	0,195722
Alcool.........	0,804278

Sa densité, prise à 11°,8, était 0,828836. On l'a observée à la température de 13 ou 14 degrés, dans un tube ayant pour longueur 516 millimètres, lequel a été réduit à 514 pour les expériences de compensation. Les déviations, ramenées à cette dernière longueur, ont été :

$$\alpha'_r = +28^\circ,55, \qquad \alpha'_j = +42^\circ,84;$$

d'où l'on déduit

$$n' = \frac{\alpha'_r}{\alpha'_j} = \frac{19,9930}{30}.$$

On lui a d'abord opposé le même tube ayant pour longueur $150^{mm},9$, rempli de l'essence de térébenthine déjà employée dans les expériences précédentes, pour lequel on avait

$$\alpha_r = -44^\circ,8, \qquad \alpha_j + -56^\circ;5;$$

ce qui donnait pour les valeurs théoriques des déviations résultantes :

$$\alpha_r + \alpha'_r = -16^\circ,25, \qquad \alpha_r + \alpha'_j = -13^\circ,66.$$

Ici, la petitesse de l'intervalle angulaire qui sépare les déviations des rayons rouges et jaunes, ne permet pas d'admettre avec sûreté que la déviation résultante, propre aux rayons verts, doive suivre celles-là dans l'ordre des réfran-

gibilités, et non pas se mêler parmi elles. Cette continuité de disposition relative est plus probable pour les déviations des rayons bleus et violets, dont les composantes ont toujours des valeurs absolues beaucoup plus grandes, et plus différentes entre elles. Le spectre résultant total serait donc alors très-concentré dans sa portion la plus brillante et la moins réfrangible, mais plus étalé dans sa portion la plus réfrangible et la plus sombre; à peu près comme le représente la *fig.* 2. L'observation comparative des teintes de l'image E, dans les différents azimuts, confirme pleinement ces présomptions. La compensation qui approche le plus d'être complète, a lieu quand la section principale du prisme analyseur est dirigée dans l'azimut — 14° ou — 15°, entre les déviations des rayons rouges et des rayons jaunes. Alors, l'image E n'offre plus qu'un faible résidu de lumière d'un bleu sombre, à peine perceptible. Si l'on détourne tant soit peu le prisme vers la gauche, E devient blanc légèrement bleuâtre; si on le détourne vers la droite, E devient blanc légèrement jaunâtre. Ces symptômes de coloration ne s'aperçoivent qu'à de très-petites distances angulaires, autour du minimum de E. Hors de ces limites, les images E, O paraissent toutes deux blanches. L'analyse théorique confirmera plus loin cet aperçu, en indiquant, pour ce cas, la disposition qui est représentée dans la *fig.* 2.

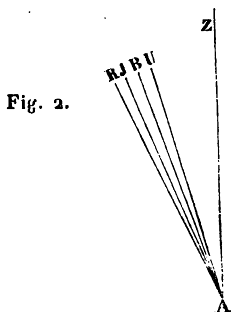


Fig. 2.

En raisonnant ici comme dans les cas précédents,

l'épaisseur e', qu'il aurait fallu donner à la solution camphorique pour compenser plus exactement le tube d'essence, a pour expression

$$e' = 214^{\text{mm}} \frac{11,7}{14,29} = 420^{\text{mm}},840.$$

En effet, à travers cette épaisseur, la solution camphorique aurait donné, par proportionnalité,

$$\alpha'_r = + 23°,3754, \qquad \alpha'_j = + 35°,0754;$$

et comme le tube d'essence donnait

$$\alpha_r = - 44°,8, \qquad \alpha_j = - 56°,5,$$

il en serait résulté

$$\alpha_r + \alpha'_r = - 21°,4246, \qquad \alpha_j + \alpha'_j = - 21°,4246;$$

ce qui est la condition d'égalité demandée.

Je ne fis point cette épreuve, ne possédant pas alors les formules qui la règlent. J'ajoutai seulement au système actuel, le tube de $77^{\text{mm}},5$, rempli de la même essence, lequel m'avait servi au même usage dans l'expérience précédente. Les deux tubes d'essence, ainsi assemblés, avaient, comme on l'a vu déjà, pour longueur totale, $228^{\text{mm}},4$; et les déviations observées à travers cette épaisseur étaient

$$\alpha_r = - 67°,809, \qquad \alpha_j = - 85°,518;$$

or le tube contenant la solution camphorique donnait

$$\alpha'_r = + 28°,55, \qquad \alpha'_j = - 42°,84.$$

Il en résultait donc

$$\alpha_r + \alpha'_r = - 39°,259, \qquad \alpha_j + \alpha'_j = - 42°,678.$$

Ici, l'intervalle angulaire compris entre les déviations rouge et jaune est presque aussi petit que dans le cas précédent, mais de sens opposé. Les mêmes considérations s'y trouvent donc également applicables et concluantes, pour indiquer un mode de dispersion pareil, suivant une

direction absolue de sens contraire, à peu près comme le représente la *fig.* 3. L'observation comparative des teintes de l'image E dans les différents azimuts, a encore pleine-

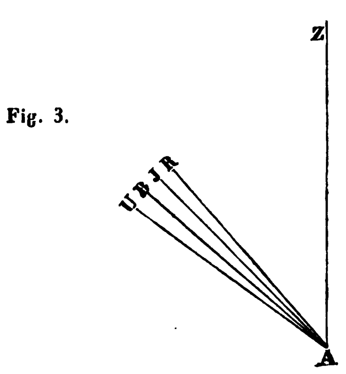


Fig. 3.

ment confirmé cette conclusion. La compensation qui approche le plus d'être complète, s'opère quand la section principale du prisme analyseur est dirigée dans l'azimut d'environ -40°. Alors E est presque nul, et O blanc. Si l'on détourne le prisme à gauche de cette position, E devient blanc légèrement jaunâtre; si on le détourne à droite, E devient blanc légèrement bleuâtre. C'est l'inverse du cas précédent. Mais la coloration de E n'est pareillement perceptible qu'à de très-petites distances angulaires autour de l'azimut -40°, où l'image E est presque évanouissante. L'analyse théorique confirme très-bien cette disposition, comme on le verra plus loin.

Ici, l'épaisseur qu'il aurait fallu donner à la solution camphorique pour compenser la somme des deux tubes d'essence, est

$$e' = 514^{mm}\frac{17,709}{14,29} = 636^{mm},979.$$

En effet, à travers cette épaisseur, la solution camphorique aurait donné, par proportionnalité,

$$\alpha'_r = +35^\circ,3808, \qquad \alpha'_j = +53^\circ,0898;$$

et comme les deux tubes d'essence pris ensemble donnent

$$\alpha_r = -67°,809, \qquad \alpha_j = -85°,518,$$

il en serait résulté

$$\alpha_r + \alpha'_r = -32°,4282, \qquad \alpha_j + \alpha'_j = -32°,4282;$$

ce qui est la condition d'égalité demandée.

III. — *Extension des formules de la section première à la compensation achromatique des pouvoirs rotatoires, par des* substances actives, mises simultanément en présence *dans un même milieu liquide.*

Le nouveau problème que nous nous proposons ici serait bien aisé à résoudre, si les substances actives se répandaient dans les milieux liquides, par simple dissémination, sans les impressionner et sans en être impressionnées. Alors le pouvoir rotatoire de chaque substance, ramené à l'unité de masse, agissant à travers l'unité d'épaisseur, serait un élément invariable, pour une même température; et, une fois qu'on l'aurait déterminé par une expérience dans laquelle la substance aurait pu être observée à l'état liquide, soit isolée, soit en solution dans des milieux inactifs, la loi de proportionnalité suffirait pour calculer son action dans toutes les autres circonstances où l'on voudrait la faire intervenir, la température restant la même. Mais, quoique l'exercice de la faculté rotatoire ne s'écarte de ces conditions de simplicité que par des effets habituellement très-faibles, et le plus souvent négligeables, l'observation attentive les constate indubitablement; et elle doit par conséquent les lui adjoindre toujours, dans la spéculation, comme complément de caractère, sauf à les négliger occasionnellement dans la pratique, si elle le peut sans trop d'erreur. C'est là où nous sommes arrivés aujourd'hui. On sait maintenant que des molécules matérielles actives et inactives, étant mises en présence dans les conditions de

liberté que leur donne l'état liquide, ne doivent pas être considérées comme indifférentes les unes aux autres, mais comme s'agrégeant par leur mutuelle réaction, en groupes moléculaires nouveaux, auxquels la substance active communique la faculté rotatoire, plus ou moins modifiée dans les particularités de son action. Il suit de là que le pouvoir rotatoire propre à chaque substance, n'est déterminable rigoureusement, qu'autant qu'elle peut être observée isolée, à l'état de liquide homogène. Dans tous les autres cas, le pouvoir rotatoire qu'on lui trouve, et qu'on reporte sur elle seule, n'est pas proprement celui qui lui appartient dans l'état d'isolement. Le dernier n'y apparaît que modifié, quelquefois considérablement, le plus souvent dans une proportion insensible, ou à peine sensible, par la réaction des milieux inactifs qu'il a fallu faire intervenir, pour mettre la substance active en liquéfaction.

Ces effets de présence sont aussi variés que les affinités chimiques, et dans l'état actuel de nos connaissances, il est tout aussi impossible de les prévoir. Mais, de même qu'en astronomie, les mouvements calculés comme elliptiques, étant comparés aux mouvements réels, font connaître le sens et la grandeur des perturbations; de même, dans les phénomènes rotatoires, les résultats calculés dans l'hypothèse d'une simple dissémination, étant comparés aux résultats réels, font connaître l'existence et l'intensité relatives des influences accessoires qui les modifient. C'est la marche que je vais suivre. Partant des expériences que j'ai rapportées, sur la compensation achromatique du pouvoir rotatoire de l'essence de térébenthine par les solutions camphoriques, observées en succession dans des tubes séparés, je calculerai les proportions du camphre qu'il faudrait dissoudre immédiatement dans l'essence pour produire des effets pareils, en supposant que les pouvoirs rotatoires moléculaires se maintiennent constants, lorsqu'on transporte les substances actives d'un milieu dans un autre; et les con-

séquences de ce calcul, rapprochées de l'expérience, nous feront connaître les perturbations que l'influence des milieux y a opérées.

Soit e' l'épaisseur qu'il faut donner à une certaine solution camphorique A', pour qu'étant opposée à une épaisseur e d'essence de térébenthine A, dans des tubes séparés, les plans de polarisation des rayons rouges et des rayons jaunes éprouvent des déviations finales égales entre elles. Nous avons établi les formules qui déterminent le rapport de e' à e, d'après les observations faites isolément sur les deux liquides; et nous l'avons évalué en nombre, pour chacune des expériences que j'ai exposées dans la section II. Ces calculs se fondent uniquement sur une loi phénoménale qui ne souffre pas d'exception; c'est que, dans un même liquide, maintenu à une température constante, le plan de polarisation de chaque rayon simple éprouve des déviations angulaires, qui sont proportionnelles aux épaisseurs traversées. Les formules que nous avons déduites de ce principe sont par conséquent incontestables.

Concevons les deux épaisseurs e, e', contenues dans des tubes cylindriques d'égal diamètre; en nommant v, v' les volumes respectifs de ces tubes, on aura

$$\frac{v'}{v} = \frac{e'}{e}.$$

Soient δ, δ' les densités respectives des deux liquides, p, p' les poids de chacun d'eux contenus dans le tube qui lui appartient; on aura également

$$p = v\delta, \qquad p' = v'\delta';$$

or, de là on tire

$$v = \frac{e'}{e}, \qquad v = \frac{e'p}{e\delta},$$

par conséquent

$$p' = p \cdot \frac{e'\delta'}{e\delta}.$$

p' est le point total de la solution camphorique A, qui est contenue dans le tube compensateur dont la longueur est e'. Mais cette solution ne renferme qu'une certaine proportion de camphre, que je désigne par ε'. Alors, si l'on nomme ϖ' le poids absolu de ce camphre, qui entre dans p', on aura

$$\varpi' = \varepsilon' p',$$

et, par suite,

$$\varpi' = p \varepsilon' \frac{e' \delta'}{e \delta}.$$

Rien ne manque pour calculer ϖ'; car les densités δ, δ' des deux liquides sont déterminables par l'expérience; ε' est connu comme élément de dosage de la solution camphorique; et le rapport $\frac{e'}{e}$ s'obtient par nos formules de compensation, quand on a mesuré les actions rotatoires individuelles des deux liquides A, A', à travers des tubes de longueurs connues.

Ici nous devons faire une importante remarque. Le camphre cristallisé, lorsqu'il est rendu liquide par la chaleur, manifeste un pouvoir rotatoire qui lui est propre. Mais, lorsqu'il est dissous dans l'acide acétique, ou dans l'alcool, ce pouvoir ne se montre à nous que modifié, par l'état de combinaison qui s'établit entre toutes les molécules matérielles du système dont il fait partie; et quand nous l'attribuons, par le calcul, à la masse de camphre cristallisé que nous avons introduite, nous devons logiquement considérer cette masse comme appartenant à un autre corps, à un camphre idéal, dont les propriétés actuelles dépendent à la fois de la nature et des proportions du dissolvant auquel nous l'avons uni. Concevons-le, pour un moment, dégagé de cette association, en lui conservant, par la pensée, toutes les qualités moléculaires qu'il y possède. Alors, si nous ne changeons pas le diamètre du tube fictif, où nous l'avons supposé contenu pour l'opposer à l'essence, nous pour-

rons à volonté y étendre ou y resserrer longitudinalement sa masse totale ϖ', et lui donner ainsi une épaisseur quelconque, sans que la résultante des actions rotatoires que cette masse exerce soit nullement changée. De sorte que, si nous l'introduisons dans le poids p d'essence, avec ces mêmes qualités moléculaires *supposées inattaquables*, elle y produira encore les mêmes effets optiques qu'étant observée dissoute, en succession, avec l'essence, dans les rapports d'épaisseur e, e'. Mais il y a là deux conditions de conservation que nous ne pouvons remplir *physiquement*. Tout ce qu'il nous est permis de faire pour en approcher, c'est de substituer le poids ϖ' de camphre *cristallisé*, au même poids ϖ' de camphre idéal, dans l'association avec le poids p d'essence; et si, comme l'expérience le montre pour d'autres corps, dans un grand nombre de cas, son pouvoir rotatoire propre n'est que faiblement modifié, par la présence du milieu auquel nous l'aurons associé, le système mixte d'essence et de camphre naturel ainsi formé, devra produire des effets de compensation rotatoire peu différents de ceux que nous avons vus s'opérer dans les expériences faites en succession, dans des tubes séparés. C'est ce que l'observation va nous apprendre.

Pour nous y préparer, il faut premièrement calculer les poids ϖ' des masses de camphre *cristallisé*, qui, étant mises successivement en opposition avec l'essence, dans les quatre expériences que j'ai exposées, auraient imprimé aux rayons rouges, et aux rayons jaunes, des déviations résultantes, exactement égales. Les éléments de ces déterminations, et les valeurs du rapport $\frac{\varpi'}{p}$, qui en résulte pour chacune d'elles, se voient rassemblés dans le tableau suivant :

	1re EXPÉRIENCE. Solution acétique. Page 430.	2e EXPÉRIENCE. Solution acétique. Page 437.	3e EXPÉRIENCE. Solution alcoolique. Page 444.	4e EXPÉRIENCE. Solution alcoolique. Page 448.
Longueur du tube d'essence qui a été compensé . . . . . . e	mm 150,9	mm 150,9	mm 228,4	mm 228,4
Densité de l'essence . . . . . . δ	0,861775	0,861775	0,861775	0,861775
Longueur du tube compensateur de solution camphorique, *calculé*. . e'	mm 113,809	mm 467,720	mm 276,348	mm 636,979
Densité de cette solution . . . . . . δ'	1,009295	1,049081	0,864646	0,828836
Proportion de camphre cristallisé qu'elle contenait dans l'unité de poids . . . . . . ε'	0,555061	0,162597	0,4182939	0,19572
Proport. correspondante de liquide inactif . . . . . . $\varepsilon'_{,}$	0,444939	0,837403	0,5817061	0,80427
Poids de la masse de camphre compensatrice du poids p d'essence. ϖ'	p.0,49029	p.0,61355	p.0,507792	p.0,5249

La première chose qui frappe dans ce tableau, c'est la grande disproportion que présentent les valeurs du rapport de compensation $\frac{\varpi'}{p}$, dans la première et la deuxième colonne. On pourrait, en effet, se figurer, par aperçu, que ce rapport aurait dû se trouver constant, puisque la qualité de l'essence compensée est restée, dans les deux cas, la même. Mais la raison de cette différence s'aperçoit aisément si l'on fait attention à l'inégale énergie du pouvoir rotatoire qu'une même masse de camphre cristallisé exerçait dans ces deux cas, à cause des proportions différentes d'acide acétique qui s'y trouvaient en sa présence. D'après les expériences que j'ai rapprochées dans un même tableau, à la page 305 du Mémoire précédent (1), ce pouvoir, évalué pour l'unité de masse observée à travers l'unité d'épaisseur, s'affaiblit très-notablement à mesure que la proportion de l'acide acétique augmente. Ainsi, dans notre première expérience

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVI, page 257.

actuelle, page 430, cette proportion, pour chaque unité de poids de la solution observée était 0,444939 ; et, d'après le tableau cité, le pouvoir rotatoire du camphre y était égal à 36°,2051. Mais, dans la deuxième, page 437, cette proportion était 0,837403 ; et à la troisième colonne, au même tableau, on voit que le pouvoir rotatoire du camphre y est réduit à 30°,618. Les deux valeurs obtenues ici pour ϖ' sont presque réciproquement proportionnelles à ces pouvoirs. Car, si l'on déduit la seconde de la première, d'après cette condition de réciprocité, elle sera $p.0,429029 \cdot \frac{36,2051}{30,618}$, ou $p.0,606644$; au lieu de $p.0,61355$ qui se tire immédiatement des rapports de compensation. Un accord si proche, entre des résultats d'expériences d'une nature si différente, qu'il faut bien supposer passibles de quelques petites erreurs, ne semble pas pouvoir être attribué à une rencontre fortuite ; et il faut bien plutôt y voir une confirmation frappante, des modifications que les pouvoirs rotatoires des substances actives subissent par les combinaisons qu'elles contractent avec les molécules des milieux inactifs dans lesquels on les dissout.

Les valeurs du rapport de compensation $\frac{\varpi'}{p}$, calculées pour les solutions alcooliques de camphre, d'après nos deux expériences de compensation, y présentent des variations de même sens, mais beaucoup plus faibles que dans les solutions acétiques. Ces deux particularités s'expliquent par les mêmes principes. Si l'on se reporte au Mémoire tout à l'heure cité, on y trouve, à la page 308, un tableau d'expériences faites sur les mêmes solutions que nous avons employées. Elles montrent que le pouvoir rotatoire du camphre en solution alcoolique s'affaiblit aussi à mesure que la proportion d'alcool augmente. De là, l'identité de sens des variations de $\frac{\varpi'}{p}$. Mais le progrès de cet affai-

blissement est beaucoup moindre que dans l'acide acétique ; de là, des variations absolues moins marquées. Dans notre première expérience de compensation par les solutions alcooliques, page 444, le pouvoir rotatoire du camphre, d'après le tableau cité, était 37°,2845; dans la deuxième, page 449 (la troisième du même tableau), il était 34°,238. Si l'on part de la valeur obtenue pour $\frac{\varpi'}{p}$ par la première, et que l'on en déduise sa valeur dans la seconde, en les supposant réciproques aux pouvoirs rotatoires, celle-ci sera $p.\,0{,}507792.\,\frac{37{,}2845}{34{,}238}$; ou $p.0{,}55296$, au lieu de $p.0{,}52498$ que l'expérience de compensation a donné. L'accord est moindre que pour les solutions acétiques; mais je n'oserais pas répondre que la différence, qui est à peu près $\frac{1}{20}$, ne provienne pas d'un concours fortuit des erreurs inévitablement attachées à des déterminations physiques aussi délicates, dont on rapproche des résultats si éloignés.

Pour compléter cette étude, il nous faut introduire immédiatement le camphre cristallisé dans l'essence de térébenthine même, suivant les proportions qu'indiquent les valeurs de $\frac{\varpi'}{p}$, tirées des expériences de compensation faites dans des tubes séparés; non pas avec la pensée que les déviations résultantes y devront conserver exactement les mêmes grandeurs et les mêmes rapports; mais, au contraire, avec la prévision qu'elles devront présenter des différences provenant des réactions inégales qui se seront opérées entre le camphre, et les milieux de diverses natures auxquels il se trouve successivement associé dans les deux opérations. Le peu de variabilité du rapport $\frac{\varpi'}{p}$ dans les solutions alcooliques de camphre d'inégale dosage m'a fait présumer que le pouvoir rotatoire qui lui est propre, s'y montrait moins

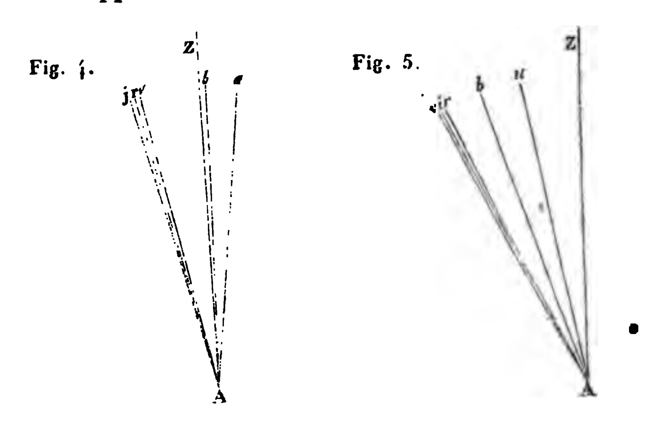
fortement modifié que dans les solutions acétiques. En conséquence je suis parti de ses valeurs pour introduire le camphre dans l'essence suivant des proportions analogues. J'ai fait trois expériences de ce genre, dans lesquelles ces proportions ont été successivement 0,523315 ; 0,486819 ; 0,450944. Je ne rapporte ici que les deux extrêmes, l'intermédiaire ayant présenté des résultats intermédiaires aussi, entre ces deux-là. Voici d'abord quels ont été les éléments des deux systèmes mixtes, et les valeurs des déviations que j'ai pu directement y mesurer :

		SYSTÈME MIXTE S_1.	SYSTÈME MIXTE S_2.
Proport. de camphre cristallisé dans l'unité de poids de la solution..........	x	0,343537	0,310793
Proportion d'essence de térébenthine, densité 0,861775, la même qui avait été employée dans la compensation......	η	0,656463	0,689207
Rapport du poids du camphre à celui de l'essence..........................	$\frac{x}{\eta}$	0,523315	0,450964
Densité du système mixte..............	δ	0,902852	0,900102
Longueur du tube d'observation.........	l	197mm,95	299mm,5
Déviat. observée à travers un verre jaune.	α_j	$-13°,4$ ↘	$-27°$ ↘
Déviation à travers le verre rouge......	α_r	$-13°,116$	$-25°,95$
Déviation correspondante au minimum d'intensité de l'image extraordinaire E.	α_m	$-13°,0$	$-28°$
Déviation observée au verre vert........	α_v	$-12°,2$	$-28°$
Déviat. moy. des rayons bleus (estimée).	α_b	+	$-19°$
Déviat. moy. des rayons violets (estimée).	α_u	+ +	$-12°$

NOTA. — Les déviations moyennes des rayons bleus et violets ont été conclues approximativement par la discussion des teintes composées de l'image E, comme je le dirai plus bas.

En admettant les déviations angulaires attribuées aux divers plans de polarisation, par les nombres de ce tableau, nombres que je justifierai dans un moment pour les deux

dernières lignes, l'arrangement relatif des plans de polarisation dans le système S_1 serait représenté approximativement par la *fig.* 4; et leur arrangement dans le système S_1 le serait approximativement par la *fig.* 5. Toutes deux satis-



font, moins bien que les nombres, à la condition pour laquelle les deux systèmes avaient été artificiellement préparés, qui est de réunir les rayons rouges et jaunes dans une même déviation angulaire. Mais il a fallu y agrandir l'écart réel de ces rayons pour que leur disposition relative devînt perceptible; et il faudra que la pensée corrige, sous ce rapport, l'erreur inévitable du tracé graphique. Ici, dans les deux systèmes, les déviations des autres rayons, autour des rouges et des jaunes, présentent des dérogations à l'ordre des réfrangibilités, que l'on n'observe jamais dans les milieux qui ne contiennent qu'une seule substance active, les solutions tartriques exceptées. Les considérations qui nous ont été suggérées par les détails de la quatrième expérience page 449, nous ont indiqué la cause et les conditions occasionnelles de ce phénomène, quand les déviations observées sont les résultantes de deux pouvoirs rotatoires contraires qui s'exercent suivant des lois de dispersion quelque peu différentes. Car, lorsque les intensités absolues de

ces pouvoirs ont été proportionnées de manière à imprimer des déviations égales, ou presque égales, à deux rayons du spectre distants entre eux, on conçoit que, pour des rayons voisins de ceux-là, la dissemblance des lois de dispersion produise des déviations résultantes, occasionnellement plus grandes ou moindres que celles qui sont devenues tout à fait égales, bien qu'appartenant à des rayons d'inégales réfrangibilités. Le système des deux tubes que nous avons mis en opposition dans la deuxième expérience, page 437, et qui nous a offert une compensation d'actions, si approximativement parfaite, aurait très-vraisemblablement présenté des effets d'inversion de ce genre, si j'y avais déterminé, par observation, la déviation propre aux rayons verts. Mais je ne songeais alors qu'à réaliser plus ou moins évidemment ces compensations, et non pas à analyser leurs détails. Nous voyons que ces phénomènes se reproduisent ici dans les systèmes mixtes S_1, S_2, où ils sont occasionnés par les mêmes causes, puisque les conditions d'opposition des pouvoirs rotatoires s'y retrouvent les mêmes, et appliquées au même but de compensations partielles. Je vais donc rapporter les observations de détail que j'ai faites sur chacun d'eux, après quoi j'en discuterai les conséquences. Je commence par le système S_1 :

Système mixte S_1. — *Détermination expérimentale des teintes composées que présentent les deux images, ordinaire et extraordinaire O, E, lorsqu'on dirige la section principale du prisme analyseur, suivant des azimuts divers, autour du plan de polarisation primitif, représenté par Az dans la fig. 4.*

Première série. — *Le prisme étant mû de gauche à droite.*

Azimut de la section principale autour de Az.	Teinte de l'image ordinaire. O	Teinte de l'image extraordinaire. E
0°	Blanc de lait.	Jaune pâle, avec soupçon de verdâtre.
+ 5 ↗	Blanc de lait.	Jaune verdâtre plus abondant.
12	Blanc de lait.	Jaune verdâtre, intensité croissante.
22	Blanc de lait.	Jaune verdâtre plus pâle et plus abondant.
37	Blanc de lait moins abondant.	Jaune verdâtre plus pâle et plus abondant.
57	Blanc un peu bleuâtre, moins abondant.	Blanc légérem. jaunâtre, plus abondant.
67	Bleu très-blanc peu abondant.	Jaune pâle abondant.
74	Bleu un peu mêlé de blanc moins abondant.	Blanc jaunâtre ou jaune blanchâtre pâle.

Seconde série. — *Le prisme étant mû de droite à gauche.*

Azimut de la section principale autour de Az.	Teinte de l'image ordinaire. O	Teinte de l'image extraordinaire. E
0°	Blanc de lait.	Jaune pâle, avec soupçon de verdâtre.
— 7 ↖	Blanc sensiblement.	Blanc violacé ou lie de vin pâle, encore assez abondant.
9	Blanc sensiblement.	Violet bleuâtre moins abond. et même très-peu abondant.
12	Blanc sensiblement.	Bleu très-bon et très-sombre.
13	Blanc sensiblement.	Bleu un peu moins pur, mais plus sombre; à peine perceptible. Il fatigue l'œil (1).
18	Blanc un peu jaunâtre.	Bleu blanch., intensité croiss.
25	Blanc un peu jaunâtre.	Blanc à peine bleuâtre.
Entre cet azimut et le suivant, chacune des images O, E parcourt une série continue de teintes intermédiaires entre ces deux termes extrêmes.		
43°	Blanc un peu jaunât. ou verdât.	Blanc sensiblement.
63	Blanc légèrement jaunâtre ou verdâtre.	Blanc sensiblem. Images O, E, sensiblem. égales en intens.
83	Jaune légèrement verdâtre.	Blanc sensiblem., plus abondant que O.
90	Jaune pâle, un peu verdâtre.	Blanc de lait.

(1) Minimum d'intensité absolue de E.

Ces deux séries d'observations se complètent l'une l'autre. La seconde suffirait à la rigueur, puisque les images O, E échangent mutuellement leurs teintes dans les azimuts qui diffèrent de 90 degrés. Mais la transcription séparée des deux séries, en rendra la discussion plus facile.

D'abord, les observations faites avec les verres, jaune, rouge, et vert, nous montrent que les rayons de ces trois nuances ont leurs plans de polarisation J, R, V, compris dans une très-petite amplitude angulaire, placée, en moyenne, sur l'azimut — 13° ↘. C'était là l'effet de compensation que l'on avait voulu produire; et l'on voit que ce but est atteint.

Par une conséquence nécessaire de cette répartition, lorsqu'on dirige la section principale du prisme, dans cet azimut — 13°, les trois plans J, R, V forment avec elle des angles X, ou nuls, ou tellement petits, que la quantité de lumière H $\sin^2$ X, fournie par chacune de ces nuances à l'image extraordinaire E, doit être insensible pour l'œil, de sorte qu'elles doivent paraître y manquer. C'est aussi ce qui arrive; et l'observation donne alors :

O blanc sensiblement;

E bleu très-sombre, à peine perceptible, dont la nuance n'est pas pure, et fatigue l'œil.

L'excessive faiblesse de E prouve que les angles X sont très-petits, non-seulement pour les rayons jaunes, orangés, rouges, et verts, mais encore pour les autres nuances du spectre, qui, portant aussi presque toute leur lumière dans l'image O, la rendent sensiblement blanche par leur mélange. En outre, puisque la teinte de E est un bleu dans lequel une faible proportion de violet se décèle, par l'impression que l'œil en reçoit, les rayons bleus, indigos, violets, ont nécessairement leurs plans de polarisation un peu plus écartés de l'azimut — 13° ↘, que les rayons moins réfrangibles *v*, *s*, *r*. Même, si le faisceau lumineux total,

sur lequel on opérait, pouvait être supposé contenir des quantités de lumière bleue, et de lumière violette, *b*, *u*, d'égale intensité, et possédant des facultés illuminantes égales, on devrait croire que l'écart X autour de l'azimut — 13°, est ici un peu plus grand pour les rayons bleus que pour les rayons violets, puisque la teinte de l'image E paraît plutôt bleue que violette, dans cet azimut. Mais cette conclusion peut être infirmée, et même intervertie, par la prédominance de la lumière bleue sur la lumière violette dans l'atmosphère, lorsqu'elle est sereine, et par l'inégalité relative des facultés illuminantes que cette circonstance doit occasionner. L'analyse prismatique de l'image E aurait pu fournir un utile secours pour démêler les directions relatives des plans de polarisation de ces deux rayons. Mais je n'y songeai point alors, me contentant de constater que, pour toute la portion du spectre la moins réfrangible, ces plans se trouvaient effectivement rassemblés dans une très-petite amplitude angulaire, comme je me l'étais proposé. Il n'était plus en mon pouvoir d'employer ce moyen d'analyse, quand j'eus transformé le système S_1 dans le système S_2, par une addition ultérieure d'essence. Mais l'étude plus approfondie que je fis de ce dernier, m'a permis de compléter ces premières déterminations, par une induction théorique dont le principe sera exposé plus loin. C'est sur l'ensemble de ces considérations que je me suis fondé pour distribuer les plans de polarisation dans le système S_1, suivant l'ordre relatif que représente la *fig.* 4, laquelle en donnera une notion approximative, qui doit s'écarter peu de la réalité. Je regrette de n'avoir pas eu à ma disposition des moyens plus directs, et surtout plus précis, pour constater le mode de dispersion de ces plans. Mais, faute de mieux, celui que cette figure leur attribue, me semble s'accorder généralement, dans ses conséquences, avec les caractères chromatiques des images O, E, dans toutes les positions que l'on peut faire parcourir au prisme analyseur.

Je terminerai ce que j'ai à dire ici sur le système mixte S_1, en lui appliquant un calcul qui montrera la nécessité de tenir compte des réactions que les substances actives exercent entre elles et sur les inactives, pour avoir la prévision complète et fidèle des effets rotatoires qu'elles doivent produire, dans les associations moléculaires diverses où l'on peut les engager. Ce sera, pour la théorie de ces phénomènes, l'équivalent d'un calcul de perturbations, en astronomie.

Soient $[\alpha]'_r$ le pouvoir rotatoire absolu de l'essence de térébenthine, $[\alpha]''_r$ celui du camphre, évalués pour l'unité de masse, agissant sur le rayon rouge à travers l'unité d'épaisseur, dans un certain état de température que nous admettrons leur être commun. On forme avec ces deux substances, à la même température, un système mixte S, ayant la densité δ, et contenant, dans chaque unité de poids, une proportion d'essence ε', de camphre ε''. On demande de déterminer théoriquement la déviation α_r, que ce système imprimera au rayon rouge, quand on l'observera à travers un tube de la longueur l.

Cette détermination n'offre aucune difficulté, si l'essence et le camphre, mis en présence dans le système S, y portent leurs pouvoirs rotatoires inaltérés. Alors la masse d'essence répartie sur la longueur l, produira, pour sa part, la déviation $l\,\delta\,\varepsilon'\,[\alpha]'_r$, et la masse de camphre répartie sur cette même longueur, y produira la déviation $l\,\delta\,\varepsilon''\,[\alpha]''_r$. La somme algébrique de ces deux effets composera α_r. On aura donc théoriquement

$$(\mathrm{R}) \qquad \alpha_r = l\,\delta \left\{ \varepsilon'\,[\alpha]'_r + \varepsilon''\,[\alpha]''_r \right\}.$$

Il faut maintenant réduire en nombres cette expression de α_r, et comparer le résultat à l'observation. Mais, pour cela, il devient nécessaire d'examiner comment on pourra se procurer les données physiques qu'elle renferme.

Il n'y a pas de difficulté pour avoir l, δ, ε', ε''. La longueur l se mesure immédiatement ; δ s'observe ; ε', ε'' sont déterminées par les conditions de dosage que l'on a voulu établir. Il n'y a pas non plus de difficulté pour obtenir $[\alpha]_r'$, parce que l'essence étant liquide peut être observée isolément. Mais comment se procurera-t-on $[\alpha]_r''$, puisque le camphre étant naturellement solide aux températures ordinaires, son pouvoir rotatoire moléculaire ne peut pas être mesuré immédiatement dans cet état? Pour le connaître, nous sommes obligés de dissoudre le camphre dans des milieux inactifs, qui réagissent sur lui par leur présence, et ne nous laissent pas apercevoir son pouvoir propre, mais le pouvoir actuel et variable qu'il y acquiert, sous la double influence qui dépend de leur nature et de leur proportion relative. Laquelle de ces valeurs choisirons-nous pour l'employer dans notre calcul, aucune ne lui étant propre et inhérente? Le seul moyen logique d'échapper à cette complication, c'est de déterminer, par l'expérience, la loi de variation du pouvoir rotatoire $[\alpha]_{''}^r$, en fonction de la proportion η du dissolvant, et de prendre pour sa valeur propre celle que cette loi lui assigne, quand η est nul. Seulement, nous aurons à craindre les incertitudes que l'imperfection inévitable des observations pourra introduire dans l'appréciation de cette constante initiale. Mais c'est là un inconvénient que l'on ne saurait éviter.

En appliquant ceci aux expressions générales qui représentent le pouvoir rotatoire variable du camphre, quand il est dissous dans l'acide acétique ou dans l'alcool, et que j'ai conclues de l'expérience dans le Mémoire antérieur que j'ai déjà cité (1), on trouve, page 306, que son pouvoir rotatoire propre $[\alpha]_r''$ serait $+42^\circ{,}5392 \nearrow$ en le déduisant des solutions acétiques ; et, page 308, qu'il serait $+45^\circ{,}2462 \nearrow$, en le déduisant des solutions alcooliques. L'inégalité de ces

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, tome XXXVI, page 257.

valeurs est une conséquence des incertitudes que comportent les observations d'où elles sont conclues, lesquelles suffisaient à prouver la variabilité des pouvoirs rotatoires, seul but que j'avais alors, étant loin de prévoir que je dusse en faire une application si éloignée. Toutefois, comme les expériences faites avec les solutions acétiques me semblent avoir été plus précises que les autres, et offrir un moyen de vérification qui atteste leur concordance, j'adopterai ici le résultat qu'elles donnent; et je ferai $[\alpha]''_r = +42°,5392$ /, à la température de 11 degrés.

Le pouvoir rotatoire $[\alpha]'_r$, propre à l'essence, a été mesuré directement; et j'ai trouvé $[\alpha]'_r = -33°,0518$, à la température de 14 degrés. Une augmentation de 3 degrés dans la température, l'accroîtrait dans une proportion si faible, qu'il serait inutile d'en tenir compte ici.

Les autres éléments d'observation du système mixte S_1 ont les valeurs suivantes, où j'exprime l en centimètres, qui sont les unités de longueurs adoptées dans les deux évaluations précédentes :

$$l = 1,9795;\quad \delta = 0,902852;\quad \varepsilon' = 0,343537;\quad \varepsilon'' = 0,656463.$$

Rien ne manque donc pour réduire le second membre de l'équation (R) en nombres.

Mais, avant d'y procéder, il y a une éventualité qu'il faut prévoir. Les valeurs des pouvoirs rotatoires que nous venons de préparer, sont celles qui appartiennent, ou qui peuvent être supposées appartenir, à l'essence et au camphre, observés dans l'état d'isolement. Si la réaction mutuelle de ces deux substances, dans le système mixte, modifie sensiblement leurs pouvoirs propres, le résultat calculé devra différer, dans la même proportion, de celui que donne l'expérience. Il ne peut s'y accorder que dans la supposition contraire. Sa discordance ou sa conformité avec elle, nous apprendra donc lequel de ces deux cas a lieu.

Or, en effectuant le calcul numérique, symbolisé par

l'équation (R), on trouve

$$\alpha_r = -38^\circ,7773 \searrow + 26^\circ,1175 \swarrow = -12^\circ,6598 \searrow$$

L'observation a donné

$$\alpha_r = -13^\circ,116 \searrow$$

Ces résultats sont trop proches l'un de l'autre, pour que l'on puisse répondre que leur différence ne doive pas être attribuée aux incertitudes des observations qui y concourent. La seule conséquence positive que l'on puisse tirer de leur comparaison, est donc que : si, comme il est naturel de le croire, le camphre et l'essence mis en présence s'impressionnent mutuellement, l'influence de cette réaction sur leurs pouvoirs rotatoires propres doit être très-faible, puisque ses effets échappent ici à nos investigations. A cette occasion, je ferai remarquer que la déviation composante qui agit ici, dans le sens $\swarrow$, sur le rayon rouge, est presque identiquement la même qui s'applique à ce même rayon dans la deuxième expérience, page 437, où les substances à pouvoirs contraires étaient observées en succession. Mais alors la déviation imprimée par l'essence dans le sens $\searrow$ était beaucoup plus forte, $-44^\circ,8$ au lieu de $-38^\circ,8$. Aussi trouve-t-on des différences très-sensibles entre les nuances des teintes de l'image E, qui se forment aux mêmes azimuts, surtout près de son minimum absolu, lequel se trouve passer ainsi de -20° à -13°. Pour se convaincre de ce fait, il suffit de comparer les tableaux consignés aux pages 439 et 464. Une autre cause essentielle de dissemblance, entre ces deux cas, provient de ce que, dans le premier, le camphre était dissous dans l'acide acétique, sur lequel il exerce une action notable, au lieu qu'il se trouve immédiatement associé à l'essence dans le système S_1. De l[illegible]tre mode de dispersion.

maintenant au système S_2.

Système mixte S_2. — *Détermination expérimentale des teintes composées que présentent les deux images, ordinaire et extraordinaire,* O, E, *lorsqu'on dirige la section principale du prisme analyseur suivant des azimuts divers, autour du plan de polarisation primitif, représenté par* Az *dans la* fig. 5.

AZIMUT de la section principale, autour de Az.	TEINTE DE L'IMAGE ORDINAIRE. O	TEINTE DE L'IMAGE EXTRAORDINAIRE. E
0°	Blanc sensiblement.	Jaune verdâtre pâle, bien décidé.
Entre cet azimut et le suivant, E conserve sa nuance jaune-verdâtre qui ne fait que pâlir, et diminuer progressivement d'intensité.		
— 22	Blanc sensiblement.	Jaune verdâtre presque blanc très-faible en intensité.
24	Blanc sensiblement.	Blanc bleuâtre, ou bleu très-blanchâtre, à peine coloré ; intensité faible.
25	Blanc sensiblement.	Bleu blanchâtre peu abondant et à peine coloré.
27	Blanc sensiblement.	Bleu sombre, un peu violacé.
28	Blanc sensiblement.	Violet très sombre, mêlé de bleu (minimum d'intensité de E).
29	Blanc sensiblement.	Violet et bleu mêlés.
32	Blanc sensiblement.	Lilas, plus abondant et plus pâle.
34	Blanc sensiblement.	Lilas plus pâle.
38	Blanc avec soupçon de jaune.	Lilas blanchâtre.
41	Jaune verdâtre très-pâle.	Lilas plus blanchâtre.
Entre cet azimut et le suivant, la coloration de O se fortifie par degrés, en restant jaune-verdâtre, tandis que E pâlit en restant lilas.		
— 90	Jaune verdâtre.	Blanc sensiblement.

Nota. — La teinte de E varie seulement du jaune verdâtre au bleu blanchâtre ou lilas, en passant par le blanc, dans tous les azimuts un peu éloignés de son minimum d'intensité. C'est pourquoi je ne les ai transcrites que pour le quadrans qui comprend ce minimum. D'ailleurs celui-là, au besoin, donnerait les autres par échange.

Pour me procurer quelques notions de plus, sur la distribution relative des plans de polarisation appartenant aux divers rayons simples, j'ai placé entre le prisme biréfringent et l'œil, un prisme de flint-glass très-dispersif, qui tournait simultanément avec lui, de manière à réfracter les deux images O, E perpendiculairement à sa section principale, et à les allonger ainsi l'une et l'autre en spectres colorés dont j'observais la composition chromatique. J'ai borné cette étude à la série d'azimuts qui embrassaient l'amplitude angulaire sur laquelle les mutations progressives de l'image E indiquaient que les plans de polarisation étaient répartis. Voici maintenant ces observations. Pour interpréter exactement les apparences qu'elles ont présentées, il faut se rappeler que, dans chaque azimut, les rayons simples qui manquent dans l'image E, sont ceux qui ont leur plan de polarisation dirigé suivant cet azimut même, ou très-près de lui.

AZIMUT de la section principale du prisme réfringent autour de Az.	DÉSIGNATION des divisions chromatiques présentes dans l'image O.	DÉSIGNATION des divisions chromatiques présentes dans l'image E.
0°	Toutes	Les moins réfrangibles abondent. Le bleu est présent, mais déjà un peu court ; le violet déjà très-faible.
— 4	Toutes.	Les moins réfrangibles persistent, en moindre abondance. Le violet commence à disparaître. Le bleu est encore présent, mais fort accourci.
10	Toutes.	Le violet a complétement disparu. Le bleu commence à disparaître. Les moins réfrangibles restent encore, mais très-affaiblis.
19	Toutes.	Le violet extrême commence à reparaître ; son plan de polarisation est donc dépassé. Le bleu a disparu. Les moins réfrangibles continuent de persister, en s'affaiblissant.
24	Toutes.	Le violet a reparu, le bleu non. Le vert, le jaune et le rouge se voient encore, mais très-affaiblis, et à peu près également.
27	Toutes.	Le violet s'accroît, et s'étend jusqu'au bleu moyen ; les autres mourant. Mais le rouge, fortifié par la présence du violet, impressionne un peu plus l'œil qu'ils ne le font.
28	Toutes.	Le rouge reprend de l'extension à l'un des bouts du spectre. Son plan de polarisation est donc dépassé. Le violet est très-bon ; le bleu se voit, mais relativement plus faible. Son plan de polarisation est donc moins dépassé. Le vert et le jaune manquent presque en totalité ; à peine en soupçonne-t-on quelques traces.
30	Toutes.	Le violet et le rouge se sont étendus et fortifiés. Le bleu est maintenant bien marqué. Le jaune et le vert commencent à reparaître. Mais les couleurs extrêmes sont relativement plus abondantes.

Discussion.

D'après la loi de Malus, si l'on désigne par H la quantité totale de lumière contenue dans une division homochroma-

tique D du spectre, et par X l'angle que le plan de polarisation moyen de cette nuance forme avec la direction actuelle de la section principale du prisme analyseur qui sépare le faisceau émergent total en deux portions O, E; la quantité de lumière propre de la division D, qui se portera dans l'image O, sera H $\cos^2$ X; et celle qui se portera dans l'image E, sera H $\sin^2$ X. Cette règle, appliquée aux observations précédentes, nous découvrira sans incertitude l'ordre relatif suivant lequel les plans de polarisation des diverses nuances du spectre sont dispersés par le système mixte S_2.

Premièrement, les observations faites à travers les verres colorés, plus ou moins approximativement monochromatiques, rouge, jaune, et vert, montrent que les plans de polarisation moyens de ces trois couleurs sont très-proches les uns des autres, et respectivement dirigés dans les azimuts — 26°, — 27°, — 28°. Car ces directions sont indiquées pour chacun d'eux par la position du prisme analyseur dans laquelle la couleur dominante de chaque verre devient insensible, ou le moins sensible, dans l'image E. L'analyse prismatique confirme cette disposition, par l'ordre relatif qu'elle assigne à la disparition ou à la réapparition successive de ces trois couleurs dans la même image. La contiguïté de ces trois plans est confirmée encore par la présence, constamment simultanée dans l'image E, des trois couleurs auxquelles ils appartiennent, et de leur abondance à peu près égale, dès que la section principale du prisme analyseur est écartée de quelques degrés autour de leur azimut moyen.

Le manque de milieux colorés, qui isolent aussi bien les rayons violets et bleus, ne permet pas d'assigner avec autant de précision les valeurs absolues des azimuts dans lesquels leurs plans de polarisation sont dirigés. Mais l'ordre relatif, suivant lequel ces rayons disparaissent de l'image, ou y réapparaissent, prouve que les violets sont moins déviés que les bleus. L'analyse prismatique de l'image E in-

dique des limites angulaires assez étroites, entre lesquelles ces plans doivent être placés. Le violet commençant à disparaître dans l'azimut — 4°, et commençant à reparaître dans l'azimut — 19°, son plan de polarisation doit être dirigé vers l'azimut — 12°, qui est le milieu de ces deux extrêmes; et, effectivement, on le trouve insensible dans l'azimut — 10°, ce qui montre que l'angle X y devient, pour lui, très-petit, ou nul. Les limites analogues de disparition et de réapparition du bleu sont — 10° et — 28°; ce qui donne pour moyenne — 19°. Et, effectivement, on le trouve manquant dans l'image prismatique sur cet azimut. Ces évaluations approximatives, jointes aux indications des verres colorés, ont servi à construire la *fig.* 5, dans laquelle on a seulement prétendu représenter les directions relatives des plans le polarisation, et non pas leurs déviations absolues, qui n'auraient pas pu y être rendues suffisamment distinctes. Ce mode de distribution explique parfaitement les alternatives de nuances opposées, et toujours très-faibles, que présente l'image E, hors de l'amplitude angulaire comprise entre — 22° et — 32°. Car, avant la première de ces limites, tous les plans de polarisation étant situés d'un même côté de la section principale du prisme biréfringent, et ceux qui appartiennent aux rayons rouges, jaunes et verts, en étant les plus écartés, tous apportent dans E des portions de leurs lumières propres, qui croissent avec cet écart; ce qui compose un blanc faiblement teint de jaune verdâtre. Par delà — 32°, tous les plans de polarisation se trouvent encore d'un même côté de la section principale du prisme; mais ce sont les bleus et les violets qui en sont les plus écartés. Tous apportent donc encore dans l'image E des portions de leurs lumières propres, qui croissent avec cet écart; ce qui compose un blanc faiblement terni de bleu et de violet, ou un lilas blanchâtre, comme en effet l'expérience le montre.

Il reste maintenant à faire, sur ce système mixte S_2, une

épreuve pareille à celle que nous avons appliquée au système S_1 ; c'est-à-dire qu'il faut y calculer directement la valeur de la déviation α_r des rayons rouges, d'après son expression théorique

$$(R) \qquad \alpha_r = l\delta \left\{ \varepsilon' [\alpha]'_r + \varepsilon'' [\alpha]''_r \right\}.$$

Ici les éléments du calcul, tirés des conditions d'observation du système, et de son dosage, seront

$$l = 2,995; \quad \delta = 0,900102; \quad \varepsilon' = 0,689207; \quad \varepsilon'' = 0,310793.$$

Il faudra aussi y employer les mêmes valeurs des pouvoirs rotatoires absolus de l'essence et du camphre, lesquels évalués pour l'épaisseur de 1 centimètre étaient :

Pour l'essence....... $[\alpha]'_r = -33°,0518 \nwarrow$

Pour le camphre..... $[\alpha]''_r = +42°,5392 \nearrow$

Avec ces nombres, on trouve

$$\alpha_r = -61°,4091 \nwarrow + 35°,6408 \nearrow = -25°,7683 \nwarrow$$

Or l'observation à travers le verre rouge a donné

$$\alpha_r = -25°,95.$$

On ne peut espérer un plus parfait accord ; et ceci nous conduit à la même conclusion qui nous avait été déjà fournie par le système S_1 : que les pouvoirs rotatoires propres du camphre et de l'essence se conservent sans modification appréciable dans leur mixtion. De sorte que, à juger par cette épreuve, les molécules des deux substances se dissémineraient les unes parmi les autres, en restant sensiblement indifférentes à leur mutuelle présence.

Toutefois, cet état d'apparente insensibilité ne peut être affirmé ici que pour les rayons rouges, les seuls que nous sachions jusqu'à présent observer à travers des verres assez homochromatiques, pour mesurer leurs déviations propres avec une suffisante rigueur ; car il serait très-possible que

des réactions, inappréciables sur ceux-là, le devinssent sur d'autres, sur les violets par exemple, qui, dans tous les effets optiques, se montrent les plus impressionnables. Cela ne se pourrait voir qu'en opérant directement sur des lumières prismatiques, assez étalées et épurées pour y distinguer nettement les raies de Fraunhofer, et auxquelles on appliquerait des procédés de polarisation rigoureux (1). Il y aurait aujourd'hui un grand intérêt à reprendre ainsi la détermination de toutes les lois phénoménales, que j'ai pu seulement dégrossir et ébaucher. Quoique je sente plus que personne l'importance d'un pareil travail, et la valeur des découvertes qui le récompenseraient, il n'est plus temps pour moi de l'entreprendre. Mais je le propose avec confiance au zèle des expérimentateurs actifs qui auraient le courage de s'y livrer. Si cet appel était entendu, je pourrais encore me dire :

Ego fungar vice cotis, acutum
Reddere quæ ferrum valet, exsors ipsa secandi.

Comme préparation à cette étude, je présenterai ici un calcul approximatif par lequel on verra comment, des liquides doués de pouvoirs rotatoires contraires, et qui, individuellement, dispersent les plans de polarisation, dans

(1) Cette dernière condition est indispensable pour obtenir des mesures exactes de déviations, et elle est la plus difficile à remplir. Les prismes de Nichol, que l'on a voulu y employer, n'en donneraient pas d'assez précises, parce qu'ils polarisent incomplétement les faisceaux lumineux qui les traversent. Même, pour les expériences habituelles, où l'on opère avec la lumière blanche des nuées, la réflexion sur une glace noire, dans une chambre obscure, me semble préférable. Car alors, si le pinceau incident est très-mince, sa polarisation peut être rendue complète, dans les limites de sensibilité de l'œil. Mais, quand on veut opérer avec la lumière solaire directe, ce procédé présente un inconvénient que l'on ne peut négliger. Une portion notable du pinceau incident échappe à la réflexion spéculaire, pénètre le corps réflecteur, et en sort partiellement polarisée dans un sens perpendiculaire au plan d'incidence. Se mêlant ensuite au pinceau principal, qui a été réfléchi spéculairement, il résulte de cet ensemble un faisceau composé, duquel le prisme analyseur ne peut jamais obtenir une

l'ordre des réfrangibilités, suivant des proportions différentes, peuvent, étant réunis par mixtion, intervertir cet ordre; de manière à dévier certains rayons, les verts par exemple, plus fortement que tous les autres de réfrangibilité plus grande; circonstance que l'essence de térébenthine du *Pinus maritima* et le camphre *des laurinées* viennent de nous montrer réalisée dans le système S_2.

En mesurant, dans cette essence, les déviations du rayon rouge et de la teinte de passage, on trouve entre elles un rapport de dispersion peu différent de $\frac{23}{30}$, comme dans le quartz taillé perpendiculairement à l'axe. L'analyse prismatique de la teinte de passage prouve qu'elle coïncide également avec le plan de polarisation des rayons jaunes, car les rayons de cette couleur y manquent totalement. Pour avoir une mesure approximative des déviations que cette essence imprime aux autres rayons du spectre, j'en ai pris un échantillon bien rectifié, dont j'ai rempli un tube ayant pour longueur $150^{mm},9$; puis, après y avoir déterminé les déviations absolues des rayons rouges et jaunes, celles-ci données par la teinte de passage, je l'ai observée successivement à travers des verres orangés, verts, et enfin à travers un anneau creux à faces parallèles, rempli d'une solution ammoniacale de carbonate de cuivre, qui, à cette épaisseur, ne transmettait sensiblement que les rayons violets. Pour déterminer les déviations moyennes propres à chacune de ces teintes, je cherchais la position azimutale du prisme analyseur, dans laquelle l'image extraordinaire E, atteignant son minimum d'intensité, y vérifiait alors, par l'ana-

---

image complétement évanouissante. J'ai pensé depuis bien des années à une disposition d'appareil qui, pour des expériences de recherches, aurait le double avantage d'effectuer les mesures de déviation sur des faisceaux de lumières prismatiques parfaitement simples et rigoureusement polarisées. L'utilité dont il aurait pu m'être dans les expériences que je décris aujourd'hui, me donne le regret de ne l'avoir pas fait exécuter, et je me propose d'y procéder, sans délai.

lyse prismatique, le manque absolu de sa couleur dominante; ou, si elle devenait insensible dans une petite amplitude de course, j'observais les deux limites extrêmes de sa disparition, et je prenais la direction qui leur était intermédiaire. J'ai obtenu ainsi les valeurs suivantes (1) :

$$\alpha_r = -40^\circ{,}15; \quad \alpha_j = -51^\circ; \quad \alpha_v = -57^\circ; \quad \alpha_u = -87^\circ{,}1.$$

Maintenant, pour comparer ces déviations à celles que le quartz perpendiculaire à l'axe imprime aux mêmes rayons simples, je prends, dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XX, page 296, les valeurs de celles-ci, évaluées pour une épaisseur de 1 millimètre; et, comme α_r y est égal à $18^\circ{,}984$, je réduis tous les nombres trouvés pour l'essence à la même échelle de mesures, par la loi de proportionnalité. Voici le type de ce calcul:

$$\begin{aligned} \log 18^\circ{,}984 &= 1{,}2783877 \\ \log 40^\circ{,}15 &= 1{,}6036855 \\ \hline \log(\text{rapport}) &= \bar{1}{,}6747022 \end{aligned}$$

J'applique alors ce même rapport de réduction aux autres déviations observées dans l'essence, comme il suit :

Valeurs observées :

$\alpha_j = -51^\circ;$	$\alpha_v = -57^\circ;$	$\alpha_u = -87^\circ{,}1$

Log du rapport :

$\log = 1{,}7075702 -$	$\log = 1{,}7558749 -$	$\log = 1{,}9400182 -$
$\bar{1}{,}6742022$	$\bar{1}{,}6747022$	$\bar{1}{,}6747022$
$1{,}3822724 -$	$1{,}4305771 -$	$1{,}6147204 -$

Valeurs réduites :

$-24^\circ{,}114$	$-26^\circ{,}951$	$-41^\circ{,}183$

M'appuyant donc sur le Mémoire cité, je forme le tableau

(1) La propriété sensiblement homochromatique de la solution ammoniacale de carbonate de cuivre, quand elle est prise en épaisseur suffisante, m'avait été indiquée par M. de Senarmont.

comparatif des déviations imprimées par le quartz et par l'essence, à égalité de déviation du rayon rouge :

	QUARTZ.	ESSENCE.
α_r	18°,984	— 18°,994
α_j..............	23,994	24,114
α_v..............	27,859	26,951
α_u..............	40,884	41,183

L'identité des deux colonnes n'est pas parfaite ; et, dût-elle l'être par la nature des choses, on ne saurait la trouver telle, par une comparaison isolée, entre des résultats d'observations physiques rapportés fidèlement. Mais la marche des deux séries est si prochainement pareille, que, dans l'exemple de calcul approximatif auquel nous allons procéder, nous pourrons, sans erreur notable, attribuer à l'essence le mode de déviation du quartz, pour tous les rayons.

Il faut maintenant dresser un tableau analogue pour le camphre. Mais ici se présente une difficulté grave, dont nous devons prévoir les conséquences. L'action rotatoire du camphre n'est pas observable à l'état isolé. On ne peut que la conclure d'observations faites sur ses solutions acétiques ou alcooliques, où son pouvoir absolu sur le rayon rouge éprouve des variations sensibles selon la proportion du dissolvant. Il est bien présumable que des changements analogues ont lieu pour les autres rayons, à des degrés divers ; et cela se décèle déjà, quand on compare la déviation observée à travers le verre rouge avec celle de la teinte de passage. Car leur rapport, que j'ai appelé le *rapport de dispersion*, semble n'être pas tout à fait constant, mais se rapprocher généralement de $\frac{23}{30}$, qui est sa valeur dans le quartz, à mesure que la dilution de la substance active augmente. D'après cela, les lois de dispersion que l'on observerait, même exactement, dans une solution acétique ou

alcoolique de camphre, de dosage donné, ne sauraient nous faire prévoir avec certitude celles qui devront lui être attribuées, quand il sera dissous dans un milieu différent, par exemple dans l'essence de térébenthine. Elles nous fournissent seulement une indication approximative que nous pouvons y transporter idéalement par induction, pour avoir une idée claire, mais purement figurative, des phénomènes de compensation qui pourront s'opérer entre les déviations de sens contraire, dans un système mixte ainsi constitué. Considérant donc le problème à ce point de vue, j'ai repris une des solutions alcooliques de camphre qui m'avaient précédemment servi (1); et l'ayant introduit dans un tube de $299^{mm},1$, à la température de 14 degrés, j'ai mesuré les déviations qu'elle imprimait aux diverses portions du spectre que je pouvais approximativement isoler par les procédés imparfaits que j'ai décrits, en ayant soin de vérifier chaque détermination par l'analyse prismatique de l'image extraordinaire. J'ai obtenu ainsi les résultats suivants :

$$\alpha_r = +22^\circ,00\,; \quad \alpha_o = +28^\circ\,; \quad \alpha_j = +33^\circ\,;$$
$$\alpha_v = +39^\circ\,; \quad \alpha_j = +57^\circ\,; \quad \alpha_u = +79^\circ.$$

Pour comparer ces déviations à celles qui s'opèrent à travers 1 millimètre de quartz, je les ramène par la loi de proportionnalité aux valeurs qu'elles auraient à travers une épaisseur qui rendrait la déviation du rayon rouge égale à $18^\circ,9840$, de même que je l'ai fait tout à l'heure, en opérant sur l'essence. J'ai donc ici :

$$\begin{aligned} \log 18^\circ,984 &= 1,2783877 \\ \log 22^\circ,00 &= 1,3424227 \\ \hline \log(\text{rapport}) &= \bar{1},9359650 \end{aligned}$$

(1) Les éléments de son dosage, dans l'unité de poids étaient :

Camphre........ $\varepsilon = 0,255522$
Alcool......... $e = 0,744478$

Elle était donc peu chargée de camphre.

Appliquant alors ce rapport de réduction à chacune des autres déviations mesurées, j'obtiens leurs valeurs réduites à la même échelle, ce qui les rend comparables à celle du quartz. Cette comparaison se voit dans le tableau suivant, auquel j'ai joint les logarithmes tabulaires de chaque déviation, parce qu'elles nous seront nécessaires ultérieurement (1) :

	QUARTZ.		CAMPHRE.	
	Déviations.	Logarithmes.	Déviations.	Logarithmes.
α_r..........	18°,984	1,2783877	18°,984	1,2783877
α_o..........	21,391	1,3302402	24,161	1,3831230
α_j..........	23,994	1,3801000	28,476	1,4544759
α_v..........	27,859	1,4449733	33,653	1,5270296
α_b..........	32,308	1,5093128	49,186	1,6918399
α_u..........	40,884	1,6115582	67,308	1,8280596

Le mode de dispersion du camphre, ainsi évalué, se trouve donc fort différent de celui que le quartz exerce, par conséquent de celui qu'exerce aussi l'essence de térébenthine, que nous avons trouvé lui être approximativement pareil, et l'écart des deux modes augmente avec la réfrangibilité. Si l'on formait un système mixte de camphre et d'essence, dans des proportions telles, que chacune de ces substances dût y imprimer des déviations égales au plan de polarisation du rayon rouge, l'opposition de leurs pouvoirs rotatoires ramènerait ce plan sur la direction de la polarisation primitive, et tous ceux des autres rayons se trouveraient dévier vers la droite de l'observateur, dans des azimuts divers, qui croîtraient avec la réfrangibilité.

Mais la composition de notre système mixte S_2 a été établie dans des proportions de dosage autres que celles-là ;

(1) Les déviations du quartz sont tirées du tableau que j'en ai donné, dans les *Mémoires de l'Académie des Sciences*, tome XX, page 296.

et, par conséquent, les deux substances à pouvoirs rotatoires contraires qui s'y trouvent réunis, doivent imprimer aux divers rayons du spectre des déviations résultantes, ordonnées entre elles suivant d'autres rapports. Nous avons reconnu que, dans ce système, les pouvoirs propres individuellement exercés par les deux substances sur le rayon rouge, se maintiennent sensiblement inaltérés. Admettons, par hypothèse, que la même règle de conservation, trouvée si exacte pour ce rayon-là, s'applique aussi approximativement à tous les autres. Alors, il sera aisé de calculer les déviations résultantes que chaque rayon doit subir. En effet, dans cette hypothèse, la déviation résultante du rayon rouge, théoriquement évaluée, et trouvée conforme à l'expérience, est composée comme il suit :

$$\alpha_r = -61°,4091 + 35°,6408,$$

le premier terme appartenant à l'essence, le second au camphre. Alors, puisque l'essence est supposée disperser les plans de polarisation sensiblement comme le quartz, les déviations qu'elle imprime aux différents rayons simples dans le système S_2, s'obtiendront en multipliant tous les nombres contenus dans la première colonne de notre tableau, par le rapport $-\frac{61°,4091}{18°,984}$, dont le logarithme est 0,5078461 —. Et, semblablement, puisque les nombres de la seconde colonne représentent les actions propres du camphre, on aura les déviations qu'il imprime aux divers rayons simples, dans le système S_2, en multipliant tous ces nombres par le rapport $+\frac{35°,6408}{18°,984}$, dont le logarithme est 0,2735597 +. Effectuant donc ces calculs, dont nous avons ainsi tous les éléments, on trouve ce qui suit :

DÉVIATIONS PROPRES à l'essence α'	DÉVIATIONS PROPRES au camphre α''	DÉVIATIONS RÉSULTANTES dans le système S_2 $\alpha = \alpha' - \alpha''$
$\alpha'_r = -61{,}409$	$\alpha''_r = +35{,}641$	$\alpha_r = -25^{\circ}{,}768$
$\alpha'_o = -68{,}879$	$\alpha''_o = +45{,}361$	$\alpha_o = -23{,}518$
$\alpha'_j = -77{,}259$	$\alpha''_j = +53{,}460$	$\alpha_j = -23{,}798$
$\alpha'_v = -89{,}706$	$\alpha''_v = +63{,}181$	$\alpha_v = -26{,}525$
$\alpha'_b = -104{,}030$	$\alpha''_b = +92{,}363$	$\alpha_b = -11{,}667$
$\alpha'_u = -131{,}645$	$\alpha''_u = +126{,}654$	$\alpha_u = -4{,}991$

Le mode de dispersion des plans de polarisation, qui est établi par les valeurs théoriques de α, contenues dans la dernière colonne, s'accorde, dans ses caractères généraux, avec les déterminations approximatives qui ont été rapportées, d'après l'observation, dans la page 461. Ceux de ces plans qui appartiennent à la portion du spectre la plus réfrangible, depuis le rouge jusqu'au vert, se trouvent rassemblés dans une très-petite amplitude angulaire vers l'azimut — 26°, le plan des rayons verts y étant un peu plus dévié que tous les autres. Ceux qui appartiennent à la portion la plus réfrangible, sont notablement séparés de ceux-là, et beaucoup moins déviés. Tout cela est conforme aux indications des pages 461 et 471. On remarque une petite discordance dans la distribution relative des rayons j, o, r, et dans les valeurs absolues des azimuts α_b, α_u. Mais, pour les premiers, elle est si faible, que les hypothèses physiques sur lesquelles notre calcul est fondé, ne permettraient pas d'en répondre; et pour les derniers, leur influence, encore plus efficace, se combine avec une incertitude plus grande des observations. Il faut remarquer, en outre, que les erreurs de celles-ci se transportent fort agrandies dans les évaluations théoriques des α', α'', qui en sont déduites par

la loi de proportionnalité ; de sorte qu'elles réagissent fortement sur les valeurs des α qui s'obtiennent par différence. Tout cela considéré, les nombres fournis par notre dernière colonne me semblent suffire pour donner une idée claire du mécanisme de compensation qui s'opère dans le système mixte S_2, en vertu des actions rotatoires opposées de ces éléments; et c'est là l'unique but que je me suis proposé d'atteindre.

On peut faire un calcul semblable pour le système S_1, en partant de l'expression théorique de α, relative au rayon rouge, laquelle, d'après la page 470, est, pour ce système,

$$\alpha_r = -38°,777 + 26°,118.$$

Alors, en appliquant aux membres opposés de cette formule les valeurs des déviations élémentaires exprimées dans les colonnes du tableau de la page 482, le coefficient de réduction conclu par la loi de proportionnalité sera :

Pour l'essence $-\dfrac{38°,777}{18°,984}$ dont le logarithme est 0,3101897 —

Pour le camphre $+\dfrac{26°,118}{18°,984}$ dont le logarithme est 0,1385451 +

Et, en achevant le calcul avec ces données, on aura, pour le système S_1, le tableau suivant, analogue à celui que nous avons obtenu pour le système S_2 :

DÉVIATIONS PROPRES à l'essence α'	DÉVIATIONS PROPRES au camphre α''	DÉVIATIONS RÉSULTANTES dans le système S_1 $\alpha = \alpha' - \alpha''$
$\alpha'_r = -38°,777$	$\alpha''_r = +26°,118$	$\alpha_r = -12°,660$
$\alpha'_o = -43,695$	$\alpha''_o = +33,241$	$\alpha_o = -10,454$
$\alpha'_j = -49,010$	$\alpha''_j = +39,176$	$\alpha_j = -9,834$
$\alpha'_v = -56,906$	$\alpha''_v = +46,299$	$\alpha_v = -10,607$
$\alpha'_b = -65,994$	$\alpha''_b = +67,834$	$\alpha_b = +1,690$
$\alpha'_u = -83,128$	$\alpha''_u = +92,599$	$\alpha_u = +9,471$

Ici encore, le mode de dispersion indiqué par les nombres de la troisième colonne s'accorde dans ses caractères généraux avec celui que les observations avaient approximativement fait reconnaître dans la page 464. La portion du spectre la moins réfrangible, comprenant les rayons *r*, *o*, *j*, *v*, a ses plans de polarisation extrêmement rapprochés les uns des autres, comme on l'avait voulu; et ceux de la portion la plus réfrangible comprenant les rayons *b*, *u*, sont séparés de ceux-là par un intervalle angulaire d'une amplitude notable qui les isole en un groupe distinct. Tous ces plans sont beaucoup moins déviés vers la gauche de l'observateur, dans le sens propre à l'essence, qu'ils ne le sont dans le système S_2. Ceci était une conséquence de nécessité évidente, puisque le système S_2 a été formé en ajoutant de l'essence au système S_1, ce qui a dû fortifier son action.

En considérant ces évaluations numériques comme simplement approximatives, seul caractère qu'elles puissent avoir, et que je veuille leur attribuer, elles suffisent pour faire comprendre, comment des substances douées de pouvoirs rotatoires contraires, qui, individuellement, dispersent les plans de polarisation dans l'ordre des réfrangibilités, mais suivant des lois différentes, peuvent, étant réunies en un système unique, les disperser dans un tout autre ordre, même discontinu; ce qui complète l'analogie de ce phénomène avec la compensation prismatique, telle que je l'avais annoncée.

Le même mode de calcul peut encore servir à déterminer la distribution des déviations résultantes dans les expériences faites en succession avec des tubes séparés, et je l'appliquerai ainsi à quelques-unes de celles que j'ai rapportées. Cela aura le double avantage d'éprouver la justesse des inductions que nous en avions déduites, et d'offrir le type des opérations qu'exigerait toute application pareille, si l'on avait des données plus précises à y combiner.

Je prends d'abord comme exemple la première expérience rapportée page 430. D'après les données qui y sont consi-

gnées, l'équation de l'opposition pour le rayon rouge est

$$\alpha_r = -44^\circ,8 + 40^\circ,15.$$

De là, en opérant comme dans les deux cas qui précèdent, on déduit le tableau suivant :

DÉVIATIONS PROPRES à l'essence α'	DÉVIATIONS PROPRES au camphre α''	DÉVIATIONS RÉSULTANTES conclues $\alpha = \alpha' - \alpha''$
$\alpha'_r = -44^\circ,80$	$\alpha''_r = +40^\circ,15$	$\alpha_r = -4^\circ,65$
$\alpha'_o = -50,48$	$\alpha''_o = +51,10$	$\alpha_o = +0,62$
$\alpha'_j = -56,62$	$\alpha''_j = +60,22$	$\alpha_j = +3,60$
$\alpha'_v = -65,74$	$\alpha''_v = +71,17$	$\alpha_v = +5,43$
$\alpha'_b = -76,24$	$\alpha''_b = +104,03$	$\alpha_b = +27,19$
$\alpha'_u = -96,48$	$\alpha''_u = +142,35$	$\alpha_u = +45,87$

L'ordre relatif des déviations et leur sens absolu, s'accordent avec les indications qui nous ont été fournies par l'étude des teintes de l'image E, indications que la *fig.* 1 reproduit dans leurs conséquences générales. L'amplitude attribuée par le calcul à la déviation du rayon violet, offre plus d'incertitude que celles des rayons moins réfrangibles, étant conclue par différence, de deux grands nombres, qui eux-mêmes sont passibles d'erreur. Toutefois, l'écartement considérable que cette déviation donnerait au rayon violet, au delà des autres, ne serait pas incompatible avec les apparences observées, parce que le peu d'abondance de cette couleur dans la lumière réfléchie par une atmosphère sereine, doit ne la rendre bien sensible dans l'image E que lorsque la section principale du prisme analyseur forme un angle assez considérable avec la direction de son plan de polarisation propre.

J'ai effectué un calcul pareil sur les données de la qua

trième expérience, pages 449 et 451, en considérant à part les deux épaisseurs d'essence que l'on y a successivement employées. Les résultats sont rassemblés dans les deux tableaux suivants :

Première phase : L'équation de l'opposition pour le rayon rouge est

$$\alpha_r = -44°,8 + 28°,55.$$

De là on tire le tableau suivant, qui exprime les composantes et les résultantes de toutes les déviations, calculées :

DÉVIATIONS PROPRES à l'essence α'	DÉVIATIONS PROPRES au camphre α''	DÉVIATIONS RÉSULTANTES conclues $\alpha = \alpha' - \alpha''$
$\alpha'_r = -44°,80$	$\alpha''_r = +28°,55$	$\alpha_r = -16°,25$
$\alpha'_o = -50,48$	$\alpha''_o = +36,34$	$\alpha_o = -14,14$
$\alpha'_j = -56,62$	$\alpha''_j = +42,82$	$\alpha_j = -13,80$
$\alpha'_v = -65,74$	$\alpha''_v = +50,61$	$\alpha_v = -15,13$
$\alpha'_b = -76,24$	$\alpha''_b = +73,97$	$\alpha_b = -2,27$
$\alpha'_u = -96,48$	$\alpha''_u = +101,22$	$\alpha_u = +4,74$

L'ordre relatif des déviations est d'accord avec les indications que l'étude des teintes de l'image E avait fournies, ordre dont la *fig.* 2 retrace les caractères généraux, sans prétendre assigner les amplitudes absolues des déviations, si ce n'est celles des rayons rouges et jaunes. La troisième colonne du tableau montre les autres toutes très-rapprochées de celles-là ; ce qui explique parfaitement le sens de variation des teintes de l'image E, quand on détourne quelque peu la section principale du prisme analyseur à droite ou à gauche de l'azimut — 14°, ou — 15° ; son extinction presque complète quand le prisme est amené sur cet azimut même ; et la disparition totale de coloration dans l'image E lorsqu'on l'écarte de quelques degrés de cette position.

Deuxième phase : Pour celle-ci, l'équation de l'opposition relative au rayon rouge est

$$\alpha_r = -67°,81 + 28°,55.$$

De là on tire le tableau suivant :

DÉVIATIONS PROPRES à l'essence α'	DÉVIATIONS PROPRES au camphre α''	DÉVIATIONS RÉSULTANTES conclues $\alpha = \alpha' - \alpha''$
$\alpha'_r = -67°,81$	$\alpha''_r = +28°,55$	$\alpha_r = -39°,26$
$\alpha'_o = -76,41$	$\alpha''_o = +36,34$	$\alpha_o = -40,07$
$\alpha'_j = -86,90$	$\alpha''_j = +42,83$	$\alpha_j = -44,07$
$\alpha'_v = -99,51$	$\alpha''_v = +50,61$	$\alpha_v = -48,90$
$\alpha'_b = -115,40$	$\alpha''_b = +73,97$	$\alpha_b = -41,43$
$\alpha'_u = -146,03$	$\alpha''_u = +101,22$	$\alpha_u = -44,81$

Ici, les déviations se sont trouvées toutes fortement rejetées vers la gauche par l'addition du second tube d'essence, ce qui les a rapprochées, et même mêlées, entre les azimuts — 40° et — 45°, suivant un ordre relatif dont on n'a pu indiquer que le sens général dans la *fig.* 3. En cela, notre tableau numérique s'y accorde. Il explique aussi toutes les particularités que j'ai mentionnées, relativement aux variations des teintes de l'image E dans les divers azimuts, quoique ces observations eussent été faites et rédigées quand je n'avais encore aucune notion des calculs que je viens d'y appliquer.

Ces exemples me paraissent suffire, pour expliquer et justifier la méthode par laquelle on peut atteindre et reproduire analytiquement les phénomènes de compensation. Pour en rendre les applications complétement sûres et fidèles, il faudrait y introduire les mesures de déviations prises sur des lumières prismatiques pures. Mais cette tâche est réservée à d'autres que moi.

EXPÉRIENCES AYANT POUR BUT DE DÉTERMINER LA CAUSE DE LA TRANSFORMATION DU PAIN TENDRE EN PAIN RASSIS;

Par M. BOUSSINGAULT.

Assez généralement on croit que le pain tendre diffère du pain rassis par une plus forte proportion d'eau, attribuant par là, à une dessiccation progressive, la consistance qu'il acquiert après qu'on l'a retiré du four. Comme conséquence, on admet que le pain est plus nutritif quand il est rassis, par la raison, qu'à poids égal, il renferme plus de matières sèches.

Cependant, lorsqu'on connaît les précautions prises pour prévenir la dessiccation du pain frais dans les ménages où l'on ne cuit qu'à des intervalles assez éloignés, on est peu disposé à accepter cette opinion.

Ainsi, dès qu'une fournée est cuite, on l'enferme dans la huche, on la porte au cellier ou on la descend à la cave; toujours elle est placée dans les conditions les moins favorables à la déperdition de l'humidité. Néanmoins, il ne se passe pas vingt-quatre heures sans que la mie ait perdu une partie de sa flexibilité, sans qu'on puisse l'émietter facilement; la croûte, au contraire, de croquante, de cassante qu'elle est, devient tenace en prenant une certaine souplesse. Ce changement d'état suit l'abaissement de la température, et il ne m'a jamais paru qu'il fût raisonnable de l'attribuer à un effet de dessiccation. Qui ne sait, par exemple, qu'un pain froid et rassis recouvre, dans le four, toutes les propriétés du pain tendre, ou bien, encore, lorsqu'on en grille une tranche sur un feu vif? A la vérité, les surfaces d'un morceau de pain rôti sont torréfiées, carbonisées, fortement desséchées par l'action trop directe de la chaleur; mais à l'intérieur, la mie est flexible, élastique, *tendre*. On ne saurait nier, cependant, que le pain en séjournant dans le four, que la

tranche grillée n'aient perdu l'un et l'autre une quantité notable d'eau.

Ces faits suffiraient, ce me semble, pour établir, contre l'opinion accréditée, que le pain tendre ne devient pas rassis par cela seul qu'il se dessèche. Mais j'ai cru qu'il ne serait pas inutile de faire quelques expériences, ne fût-ce que pour montrer avec quelle lenteur un pain de quelques kilogrammes se refroidit, et combien est minime la quantité d'eau évaporée pendant le changement d'état qui accompagne et suit ce refroidissement.

Dans un pain rond ayant 33 centimètres de diamètre, 14 centimètres d'épaisseur, et pris lorsqu'on défournait, j'ai introduit au centre, à 7 centimètres de la surface, le réservoir d'un thermomètre; quelques instants après son introduction, l'instrument marquait 97 degrés. Cette température paraîtra bien faible si on la compare à celle du four; mais si la partie extérieure d'un pain que l'on fait cuire est exposée au rayonnement de parois échauffées à 250 ou 300 degrés, il ne faut pas perdre de vue que les parties situées au-dessous de la croûte n'atteignent jamais plus de 100 degrés de chaleur, à cause de l'eau contenue dans la pâte, et en proportion telle, qu'après la cuite, la mie en retient encore 35 à 45 pour 100.

Le pain chaud pesait $3^{kil},760$; on l'a placé dans une chambre où un thermomètre suspendu dans l'air indiquait 19 degrés. Voici, maintenant, les observations faites pendant le refroidissement.

DATES.		HEURES.	TEMPÉRATURES du pain.	TEMPÉRATURES de la chambre.	POIDS DU PAIN.
		h	o	o	k
Juin.......	12	9 matin.	97,0	19,0	3,760
		10 matin.	81,0	19,1	
		11 matin.	68,0	19,0	
		Midi.	58,1	19,1	
		1 soir.	50,2	19,0	3,735
		2 soir.	44,0	19,0	
		3 soir.	38,6	18,9	
		4 soir.	34,7	19,0	
		5 soir.	31,6	18,7	
		6 soir.	28,9	18,6	
		8 soir.	25,0	18,4	
		10 soir.	23,0	18,3	
	13	7 matin.	18,8	18,1	
		9 matin.	18,3	18,1	3,730
		10 matin.	18,1	18,1	
		11 matin.	18,0	18,0	
		Midi.	18,0	17,9	
		2 soir.	18,0	18,0	
		7 soir.	17,8	17,7	
	14	9 matin.	17,0	17,4	3,727
	15	9 matin.	16,1	16,5	3,712
	16	9 matin.	15,8	16,3	3,700
	17	9 matin.	"	"	3,696
	18	9 matin.	"	"	3,690

A côté du pain portant un thermomètre, on en avait placé un autre pour juger du changement d'état. Vingt-quatre heures après qu'on eut défourné, la température étant sensiblement la même que celle de la chambre, et, dès lors, le refroidissement pouvant être considéré comme accompli, le pain était demi-rassis comme l'est ordinairement celui qui est cuit depuis un jour; la croûte ne se brisait plus sous la pression ; il y avait eu 30 grammes d'eau de dissipés, soit les 0,008 du poids initial. Le sixième jour, lorsque le pain était extrêmement rassis, la perte ne s'est pas élevée au-dessus de 0,01 ; dans les cinq derniers

jours, c'est-à-dire pendant la période où la modification a été la plus prononcée, bien qu'elle ait eu lieu après le complet refroidissement, la perte en eau n'a été que de 40 grammes sur 3730, ou à très-peu près de 0,01. L'expérience suivante prouvera d'ailleurs que l'élimination de l'eau, dans des limites aussi restreintes, ne contribue en rien à la transformation du pain tendre en pain rassis.

Le pain cuit depuis six jours, et dont le poids était $3^{kil},690$, a été remis au four; une heure après, le thermomètre placé au milieu de la mie indiqua seulement 70 degrés. Ce pain ayant été coupé, on le trouva tout aussi frais que ceux que l'on venait de cuire. Il ne pesait plus que $3^{kil},570$, ayant perdu 120 grammes d'eau, ou $3\frac{1}{4}$ pour 100.

Cette expérience a été répétée sous une autre forme; on a mis une tranche de pain chaud dans une capsule placée sous une cloche dont l'ouverture reposait sur de l'eau, de manière à ce que l'air confiné dans la cloche fût saturé d'humidité. Chaque jour, à la même heure, la tranche a été examinée et pesée.

Poids de la tranche...............		gr 32,05	pain tendre.
	Perte... $0^{gr},23$		
Après être restée 24 h. sous la cloche.		31,82	pain demi-rassis.
	Perte... $0^{gr},07$		
Après être restée 48 h. sous la cloche.		31,75	pain rassis.
	Perte... $0^{gr},05$		
Après être restée 72 h. sous la cloche.		31,70	pain rassis.
	Perte... $0^{gr},01$		
Après être restée 96 h. sous la cloche.		31,69	pain très-rassis.

On voit, par les pesées, que le pain chaud est devenu demi-rassis en perdant les 0,007 de son poids. Une fois à cet état, la consistance a été en augmentant, bien que les pertes successives n'aient plus été que de 0,002, 0,0016, 0,0003 du poids initial.

La tranche de pain rassis a été grillée, elle a pesé $28^{gr},65$;

plus des $\frac{9}{10}$ étaient régénérés à l'état de pain tendre, quoique, par l'action de la chaleur, la perte, due en grande partie à de l'eau volatilisée, se soit élevée à près de $\frac{1}{10}$ du poids primitif.

En remettant au four un pain très-rassis, on a vu qu'il était devenu tendre lorsque le thermomètre placé dans son intérieur se tenait à 70 degrés. Afin de constater si le changement d'état aurait lieu à une température moins élevée, j'ai introduit, dans un étui en fer-blanc, un cylindre de mie taillé dans du pain cuit depuis plusieurs jours. Pour prévenir toute dissipation d'humidité, l'étui a été fermé avec un bouchon, puis on l'a maintenu pendant une heure au bain-marie chauffé entre 50 et 60 degrés. La mie est devenue souple, élastique comme si on l'eût retirée du four. On l'a laissé refroidir. Vingt-quatre heures après, sa consistance était celle du pain demi-rassis, et, au bout de quarante-huit heures, celle du pain rassis. La disposition prise pour élever la température sans qu'il y eût perte d'eau, a permis de modifier nombre de fois le pain enfermé dans l'étui, en le chauffant et le laissant refroidir alternativement.

Des faits exposés précédemment, il est, je crois, permis de conclure que ce n'est pas par une moindre proportion d'eau que le pain rassis diffère du pain tendre, mais par un état moléculaire particulier qui se manifeste pendant le refroidissement, se développe ensuite, et persiste aussi longtemps que la température ne dépasse pas une certaine limite.

MÉMOIRES SUR LA CHIMIE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. ADOLPHE WURTZ.

Sur la racine de Jalap; par M. G. Meyer (1).

La racine de jalap employée depuis longtemps en médecine, est le rizaume du *Convolvulus Schiedanus*, Zucc. Elle doit son efficacité à une résine particulière qui a été l'objet de nombreux travaux, et que l'on isole en traitant les rizaumes par l'alcool, et en évaporant la dissolution alcoolique. Cadet de Gassicourt avait déjà remarqué que cette résine, traitée par l'éther, abandonne à ce véhicule des matériaux solubles, tandis qu'il reste un résidu insoluble. Les recherches de l'auteur ont porté sur la partie insoluble, qu'il désigne sous le nom de *rhodéorétine*.

Rhodéorétine. — Pour obtenir cette substance, l'auteur traite à plusieurs reprises, par l'alcool bouillant à 90 degrés, la racine de jalap préalablement épuisée par l'eau bouillante. Les liqueurs alcooliques sont réunies et mélangées avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce qu'elles se troublent; puis elles sont décolorées par le charbon animal à la température de l'ébullition. La solution filtrée, soumise à la distillation, laisse après l'évaporation un résidu jaune et friable. Cette résine est pulvérisée et mise en digestion quatre ou cinq fois avec de l'éther, enfin dissoute dans une petite quantité d'alcool absolu et précipitée par l'éther. Elle n'est pure que lorsque ce dernier traitement a été répété trois fois.

Elle possède alors les propriétés suivantes : séchée à 100 degrés, elle est friable et possède l'aspect de la gomme du Sénégal. Elle se ramollit à 141 degrés et fond à 150 degrés en un liquide jaunâtre et transparent. Elle n'a ni odeur

(1) *Annalen der Chemie und Phrmacie*, tome VII, page 121.

ni saveur; cependant elle paraît être le principe actif de la racine de jalap. Elle est très-peu soluble dans l'eau et se dissout dans l'alcool. La solution alcoolique, qui possède une faible réaction acide, est précipitée en flocons blancs par l'eau et par l'éther. La rhodéorétine a donné à l'analyse les résultats suivants (1) :

	Expériences.					
	I.	II.	III.	IV.		Théorie.
Carbone...	55,01	54,56	54,53	54,57	C^{72}..	54,75
Hydrogène.	7,89	8,07	7,87	7,89	H^{61}..	7,73
Oxygène...	»	»	»	»	H^{37}.	37,52
						100,00

Cette substance se dissout dans les alcalis, dans le carbonate de soude, dans l'acide acétique; l'acide nitrique la dissout en la décomposant; l'acide sulfurique concentré la dissout, et la liqueur se colore en un rouge amaranthe. Par l'addition d'eau à cette liqueur, il se sépare un corps brun oléagineux, possédant une odeur agréable, et il reste du sucre en dissolution.

Acide rhodéorétique. — En se dissolvant dans les alcalis, la rhodéorétine se transforme en un véritable acide par l'absorption de 3 molécules d'eau. Pour préparer l'acide rhodéorétique, M. Meyer introduit 100 grammes de résine purifiée dans 500 grammes d'eau de baryte, et chauffe peu à peu jusqu'à l'ébullition. La résine se dissout rapidement. On ajoute à la solution de l'acide sulfurique en léger excès pour précipiter la baryte, et on enlève l'excès d'acide en agitant la liqueur avec du carbonate de plomb. La liqueur filtrée, débarrassée de l'excès de plomb par l'hydrogène sulfuré, fournit l'acide rhodéorétique par l'évaporation au bain-marie. Cet acide ressemble beaucoup à la

(1) Pour faire ces analyses, l'auteur s'est servi d'un mélange de 9 parties de chromate de plomb et de 1 partie de bichromate de potasse. C'est avec ce mélange que la matière à analyser était introduite dans le tube à combustion; la partie antérieure du tube renfermait du chromate de plomb pur.

rhodéorétine, seulement il est plus hygroscopique. Un peu au delà de 100 degrés, il se ramollit et fond entre 100 et 120 degrés. Au-dessus de 120 degrés, il se décompose. Il est soluble en toutes proportions dans l'eau et dans l'alcool; mais il ne se dissout pas dans l'éther. La solution aqueuse, très-acide, possédant une légère odeur de coings, n'est précipitée par aucun sel métallique, à l'exception du sous-acétate de plomb qui forme un dépôt floconneux.

L'acide rhodéorétique a donné à l'analyse les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.		Théorie.
Carbone....	52,44	52,61	52,48	52,89	C^{72}.	52,94
Hydrogène..	7,93	8,04	7,87	7,82	H^{64}.	7,84
Oxygène....	»	»	»	»	O^{40}.	39,22
						100,00

Ces analyses conduisent à la formule

$$C^{72}H^{64}O^{40} = C^{72}H^{62}O^{38} + 2HO.$$

L'auteur a vérifié cette formule par l'analyse de quelques sels qui ont été obtenus en saturant directement l'acide par différentes bases. Voici les formules par lesquelles il représente la composition de ces sels :

Rhodéorétate de potasse.....	$\left\{\begin{matrix} KO \\ HO \end{matrix}\right\} C^{72}H^{62}O^{38}$;
Rhodéorétate acide de baryte	$\left\{\begin{matrix} BaO \\ HO \end{matrix}\right\}, C^{72}H^{62}O^{38}$;
Rhodéorétate neutre de baryte.	$2BaO, C^{72}H^{62}O^{38}$;
Rhodéorétate de chaux......	$2CaO, C^{72}H^{62}O^{38}$.

Action de l'acide sulfurique sur la rhodéorétine ou sur l'acide rhodéorétique. — Sous l'influence de l'acide sulfurique étendu et bouillant, la rhodéorétine se dédouble en sucre et en *acide rhodéorétinolique.* Cet acide, qui se dépose d'abord du sein de la liqueur en gouttes oléagineuses, se prend, au bout de douze heures, en une masse molle. De sa dissolution aqueuse étendue et chaude, il se dépose par le refroidissement, sous forme cristalline. Il se ramollit vers

25 degrés, et fond entre 40 et 45 degrés. Sa saveur est âcre et amère. Il se dissout difficilement dans l'eau pure, plus facilement dans l'eau acidulée, et très-bien dans l'alcool. L'éther le dissout en moins grande proportion. L'acide sulfurique concentré le colore d'abord en jaune, puis en rouge amaranthe. Séché à 100 degrés, il renferme :

	Expériences.			
	I.	II.		Théorie.
Carbone........	65,58	65,38	C^{36}....	65,45
Hydrogène......	10,70	10,72	H^{34}....	10,30
Oxygène.......	»	»	O^{10}....	24,25
				100,00

L'auteur a vérifié la composition de cet acide par l'analyse de quelques-uns des sels qu'il peut former, et dont il exprime la composition par les formules suivantes :

Rhodéorétinolate de baryte...	$BaO, C^{36}H^{33}O^{9}$;
Rhodéorétinolate d'argent....	$AgO, C^{36}H^{33}O^{9}$;
Rhodéorétinolate de plomb...	$3PbO, 2C^{36}H^{33}O^{9}$;
Rhodéorétinolate de cuivre...	$3CuO, 2C^{36}H^{33}O^{9}$.

La réaction qui donne naissance à l'acide rhodéorétinolique peut être exprimée, d'après l'auteur, par l'équation suivante :

$$\underbrace{C^{72}H^{64}O^{40}}_{\text{Ac. rhodéorét.}} + 6HO = \underbrace{C^{36}H^{34}O^{10}}_{\text{Ac. rhodéorétinolique.}} + \underbrace{3(C^{12}H^{12}O^{12})}_{\text{Sucre.}}$$

Il a constaté que ce dédoublement s'opère non-seulement sous l'influence des acides, mais même, ce qui est plus remarquable, par l'action d'un véritable ferment, de l'émulsine.

Action de l'acide nitrique sur les acides rhodéorétique et rhodéorétinolique. — En faisant réagir pendant quelque temps l'acide nitrique de 1,30 de densité sur l'un ou l'autre de ces deux acides, on obtient de l'acide oxalique et un acide incolore, cristallisable et non azoté, que M. Meyer désigne sous le nom d'*acide ipomique*. On peut isoler ce dernier acide en traitant le produit de la réaction, après l'avoir

évaporé, par un peu d'eau, qui dissout l'acide oxalique, et qui laisse l'acide ipomique sous la forme d'une masse floconneuse et très-légère.

L'acide ipomique, purifié par plusieurs cristallisations dans l'eau, possède les propriétés suivantes :

C'est une matière blanche et légère qui apparaît sous le microscope sous la forme d'aiguilles très-fines. Il est sans odeur, d'une saveur piquante, et devient très-électrique par le frottement. Chauffé entre deux verres de montre, il se sublime en aiguilles fines, courtes et disposées autour d'un point central, en même temps qu'il reste un léger résidu de charbon. Sa vapeur est un peu irritante. A 104 degrés, il fond en un liquide incolore. Il renferme :

	Expériences.				
	I.	II.	III.		Théorie.
Carbone....	59,27	59,67	59,38	C^{20}.....	59,40
Hydrogène..	8,94	9,70	8,98	H^{18}.....	8,91
Oxygène....	»	»	»	O^{8}.....	31,69
					100,00

Ces nombres se confondent avec ceux qu'a donnés à l'analyse l'acide sébacique. Cet acide renferme, d'après MM. Dumas et Peligot (1) :

Carbone........	59,41
Hydrogène......	9,19
Oxygène.......	31,40

Il résulte de là que l'acide ipomique est isomérique ou identique avec l'acide sébacique, dont la composition est représentée, comme on sait, par la formule

$$C^{20} H^{18} O^{8}.$$

L'auteur admet, sans cependant donner des preuves bien certaines en faveur de son assertion, que l'équivalent de l'acide ipomique est moitié moins grand que celui de l'acide sébacique, et adopte par conséquent, pour le premier de

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, tome LVII, page 305.

ces acides, la formule

$$C^{10} H^{9} O^{4}.$$

Quoi qu'il en soit, l'acide ipomique se dissout très-peu dans l'eau froide et facilement dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Avec la plupart des bases autres que les alcalis, il forme des sels insolubles dans l'eau. C'est ainsi que le chlorure de calcium forme, avec l'ipomate d'ammoniaque, un précipité blanc qui devient cristallin par le repos. L'auteur a obtenu et analysé les ipomates suivants (1) :

Ipomate acide d'ammoniaque.	$Az H^{4} O, HO, 2(C^{10} H^{9} O^{3})$;
Ipomate d'argent...........	$Ag O, C^{10} H^{9} O^{3}$;
Ipomate de cuivre..........	$Cu O, C^{10} H^{9} O^{3}$;
Ipomate de plomb..........	$Pb O, C^{10} H^{9} O^{3}$.

MÉMOIRES SUR LA PHYSIQUE PUBLIÉS A L'ÉTRANGER.

EXTRAITS PAR M. VERDET.

Mémoire sur la composition des Couleurs ; par M. Helmholtz (2).

Les expériences sur la composition des couleurs sont jusqu'ici peu nombreuses et insuffisantes. Le problème fondamental est évidemment de rechercher les couleurs qui résultent de la combinaison de deux ou plusieurs couleurs simples, et il ne peut être convenablement résolu qu'au moyen d'expériences directes, faites avec les couleurs d'un spectre aussi pur qu'il est possible. Newton est cependant le seul qui ait tenté de pareilles expériences. Tous ceux qui, après lui, se sont occupés du même sujet, le P. Castel,

(1) L'existence de ce sel, qui est bien défini, mais que l'auteur ne paraît pas avoir analysé, tendrait à prouver que le véritable équivalent de l'acide ipomique est représenté par la formule

$$C^{20} H^{18} O^{6}. \qquad \text{(A. W.)}$$

(2) *Müller's Archiv für Anatomie und Physiologie*, année 1852.

Mayer, Lambert, Hay, Forbes, ont étudié la composition des couleurs en mélangeant des matières colorées; c'est par des expériences de ce genre qu'on a voulu démontrer la possibilité de reproduire toutes les couleurs au moyen de trois couleurs simples. L'imperfection évidente de toutes ces recherches a engagé M. Helmholtz à étudier de nouveau la question en faisant usage des procédés que possède la physique moderne, pour obtenir des spectres à couleurs bien pures et bien homogènes.

C'est particulièrement de l'hypothèse qui réduit les couleurs à trois couleurs fondamentales, que s'occupe M. Helmholtz. Cette hypothèse a été conçue de diverses manières par les divers physiciens.

1°. On peut admettre simplement qu'au moyen de trois couleurs, on peut reproduire toutes les couleurs possibles.

2°. On peut attribuer aux trois couleurs fondamentales une existence objective, comme l'ont fait Mayer et Brewster.

3°. On peut dire, comme Young, que ces trois couleurs correspondent à trois impressions principales du nerf optique, dont la combinaison produit toutes les autres impressions.

M. Helmholtz ne s'est occupé d'abord que du premier et du troisième point de vue, réservant pour un Mémoire spécial la discussion des idées de Brewster (1). Il a donc cherché à déterminer les couleurs produites par le mélange de deux ou plusieurs couleurs du spectre, en faisant usage des dispositions suivantes.

La source de lumière était une fente étroite en forme de V, taillée dans un écran noir et éclairée par la lumière des nuées ou par un grand écran blanc sur lequel tombaient les rayons du soleil (2). Les deux branches de cette fente étaient inclinées de 45 degrés sur la verticale, et, par con-

---

(1) Ce Mémoire sera analysé dans le prochain cahier de ces *Annales*. (V.)

(2) On obtenait ainsi un éclairement plus uniforme qu'en faisant arriver directement les rayons solaires sur la fente.

séquent, formaient entre elles un angle droit. Environ à 4 mètres de distance était placé un prisme de flint-glass à arêtes verticales, dans la position du minimum de déviation; les rayons déviés par ce prisme étaient immédiatement reçus sur une lunette qui servait à l'observation. Si l'on couvrait d'un écran opaque une des branches de la fente, on apercevait, à l'aide de la lunette, un spectre ayant la forme d'un parallélogramme dont deux côtés étaient horizontaux et deux côtés parallèles à la fente par où arrivait la lumière. Dans ce spectre, les principales raies de Fraunhofer étaient très-nettement visibles, et se trouvaient parallèles à la fente. Par conséquent, si on laissait arriver la lumière par les deux branches de la fente à la fois, il se produisait deux spectres où les couleurs étaient distribuées par bandes parallèles aux deux branches de la fente, et qui se recouvraient en partie; la fente avait de telles dimensions, qu'une bande colorée de l'un des spectres croisait toutes les bandes colorées de l'autre, ce qui permettait d'examiner les effets de la combinaison de deux couleurs quelconques. En regardant dans la lunette, on voyait simultanément toutes ces combinaisons; mais afin de bien juger des teintes résultantes, il était nécessaire de les examiner séparément les unes après les autres. A cet effet, on dirigeait la lunette de façon que le point de croisement des fils du réticule se trouvât sur la combinaison qu'on voulait examiner, puis on éloignait l'œil jusqu'à 50 ou 60 centimètres de l'oculaire, en le maintenant toujours sur l'axe de la lunette. Dans cette position, on ne voyait plus qu'un très-petit espace autour du centre du réticule, et l'on en pouvait juger la couleur, sans être influencé par les couleurs voisines. Cette position de l'œil était indiquée par un trou percé au centre d'un grand écran noir. Une fois la teinte résultante bien appréciée, pour reconnaître les deux teintes composantes, on recouvrait successivement l'une et l'autre branche de la fente. Dans le cas où la teinte produite tirait sur le blanc, on l'appréciait par comparai-

son avec une grande feuille de papier parfaitement blanc qui environnait l'oculaire de la lunette.

Enfin, pour faire varier dans un rapport connu l'intensité relative des deux teintes mélangées, il suffisait d'écarter le prisme de sa position verticale, et de l'incliner d'une quantité convenable. Par cette disposition, la forme des deux spectres se modifiait, l'un se rapprochant de la forme d'un rectangle, et l'autre s'en éloignant de plus en plus. Les surfaces de ces deux spectres, et par conséquent les diverses bandes colorées correspondantes, cessaient d'être égales, et comme chaque spectre était produit par la même quantité de lumière blanche, les intensités des points correspondants devenaient différentes. Il était d'ailleurs très-facile de calculer le rapport des surfaces des deux spectres à la surface qu'ils présentaient lorsque le prisme était vertical; il est clair que l'intensité de la lumière était modifiée dans un rapport exactement inverse. Cependant cette disposition n'était pas applicable lorsqu'on voulait affaiblir dans un très-grand rapport l'intensité de l'un des spectres; il aurait fallu tellement incliner le prisme, que les couleurs eussent cessé d'être pures et distinctes. Dans ce cas, on laissait au prisme sa position verticale, et l'on recouvrait l'une des branches de la fente avec des écrans plus ou moins translucides, tels que du papier huilé et non huilé.

Les résultats des expériences sur la combinaison de deux couleurs peuvent se résumer comme il suit :

1°. Le rouge donne avec l'orangé un orangé-rouge, avec le jaune de l'orangé; ces deux couleurs composées ne se distinguent pas sensiblement de l'orangé-rouge et de l'orangé du spectre. Avec le vert, le rouge donne du jaune plus pâle que le jaune du spectre, qui passe à l'orangé et au rouge, ou au vert-jaunâtre et au vert, suivant qu'on augmente la proportion de l'une ou de l'autre des deux couleurs composantes. Avec le bleu-verdâtre, il se produit une teinte couleur de chair; avec le bleu azuré, une teinte d'un rouge rosé qui passe au violet ou au rouge carmin, suivant que

le bleu ou le rouge prédomine. Enfin le mélange du rouge et de l'indigo ou du violet, donne un pourpre de plus en plus sombre.

2°. L'orangé avec le jaune donne du jaune-orangé, avec le vert un jaune très-pâle, avec le bleu une teinte couleur de chair, avec l'indigo et le violet du rouge carmin.

3°. Le jaune donne du jaune verdâtre avec le vert, et du blanc verdâtre avec le bleu azur. *Avec le bleu indigo, le jaune donne du blanc pur;* avec le violet, du blanc tirant sur la couleur de chair, qui passe au violet blanchâtre ou au blanc jaunâtre, suivant qu'on augmente la proportion du violet ou du jaune.

4°. Le vert donne avec le bleu du bleu verdâtre, avec l'indigo un bleu clair beaucoup plus mat et plus mêlé de blanc que le bleu du spectre; avec le violet, le vert donne aussi du bleu clair.

5°. Le bleu mélangé à l'indigo donne les nuances intermédiaires; mélangé au violet, il donne du bleu sombre, mais moins foncé que l'indigo du spectre.

6°. L'indigo avec le violet donne les nuances intermédiaires.

Le fait le plus remarquable contenu dans ces observations est évidemment la production du blanc par la combinaison du jaune et du bleu. On est tellement habitué à considérer le vert comme la couleur résultante du bleu et du jaune, que M. Helmholtz n'a pas voulu s'en rapporter à son jugement personnel et a fait constater le phénomène par un grand nombre de personnes. Pour obtenir un blanc pur, il faut prendre du jaune qui n'ait aucune teinte orangée ou verte, c'est-à-dire le jaune placé entre les lignes D et E, environ trois fois plus loin de E que de D, dont la couleur est à peu près celle du chromate de plomb. Quant au bleu, on peut prendre indifféremment toute la partie du spectre ordinairement appelée indigo, qui va depuis le milieu de l'intervalle des raies F et G jusqu'à la raie G; la

teinte de cette couleur est plutôt celle de l'outremer sombre que celle de l'indigo naturel.

D'autre part, cette observation semble contradictoire avec l'expérience journalière des peintres, qui font constamment du vert par le mélange du bleu et du jaune; mais en examinant la manière dont se combinent les effets des matières colorantes mélangées, on fait disparaître la contradiction. Les matières colorantes sont, pour la plupart, transparentes ou au moins translucides. Si un faisceau de lumière tombe sur un fragment d'une de ces matières, il est partiellement réfléchi par la surface sans se colorer sensiblement; une autre partie de la lumière pénètre à l'intérieur du corps, s'y colore par absorption, et revenant à l'œil après s'être réfléchie à la seconde surface, nous apporte la couleur propre à la substance considérée. Si l'on réduit en poudre la matière colorante, on augmente évidemment la proportion de lumière qui revient à l'œil après s'être colorée par absorption; car, à la lumière réfléchie par la première couche de grains de poudre s'ajoute celle qui est réfléchie par la deuxième, la troisième, etc., et qui est d'autant plus modifiée par absorption, qu'elle provient d'une couche plus profonde. Si maintenant on mélange deux poudres colorées, la lumière que le mélange renvoie vers l'œil est pour la plus grande partie formée de rayons qui ont traversé des grains de poudre de deux espèces; elle a donc éprouvé deux absorptions différentes, et doit avoir la teinte des rayons qui sont absorbés dans la plus faible proportion par la combinaison des deux substances. Lorsque, par exemple, on mélange une poudre jaune avec une poudre bleue, les grains jaunes arrêtent les rayons bleus et violets, et affaiblissent peu les rayons verts; les grains bleus arrêtent les rayons jaunes, orangés et rouges, mais laissent passer en assez grande proportion les rayons verts: la teinte du mélange doit donc sembler verte. De même, une poudre rouge mêlée à une poudre bleue peut produire une teinte différente de celle qui résulte du mé-

lange du rouge et du bleu prismatiques ; le cinabre et l'outremer donnent par leur mélange un violet grisâtre, au lieu du rouge qui devrait résulter de la combinaison des teintes prismatiques analogues. Enfin il résulte de cette explication, que la teinte produite par le mélange de deux poudres doit être généralement plus sombre que les teintes des deux poudres mélangées, et c'est ce qui paraît d'accord avec l'expérience.

D'ailleurs on peut réellement combiner les couleurs réfléchies par les corps colorés, et l'on obtient ainsi les mêmes résultats qu'avec les couleurs prismatiques. Par exemple, on recouvre de deux couleurs différentes les divers secteurs d'un disque circulaire auquel on donne un mouvement rapide de rotation. Avec du jaune de chrome et de l'outremer, on obtient ainsi un gris parfaitement incolore ; on sait qu'au contraire le mélange de ces deux matières colorantes est journellement employé par les peintres pour faire du vert. On arrive à des résultats encore plus nets de la manière suivante. On met sur une table noire deux disques colorés, et, disposant verticalement entre les deux une glace à faces parallèles, on place l'œil de manière à voir un des disques par réflexion et l'autre par transmission ; en donnant à l'œil et aux disques une position convenable, on peut rendre les deux images également ou inégalement intenses, et ensuite les superposer. De cette manière, on combine réellement au fond de l'œil les couleurs des deux disques, et le résultat de la combinaison est toujours semblable à celui des expériences sur les couleurs prismatiques. Ainsi le jaune de chrome ou la gomme-gutte, combiné de cette manière avec le bleu azur de cobalt, donne un blanc parfait ; avec l'outremer artificiel, un blanc rougeâtre ; avec le bleu de Prusse, un blanc faiblement verdâtre. Le cinabre donne du rose avec le bleu, du jaune avec le vert, etc.

Les teintes composées obtenues par la combinaison de deux couleurs prismatiques ont, pour la plupart, leurs analogues dans le spectre (sauf la teinte blanche produite

par le jaune et le bleu, et les teintes pourpres produites par le rouge et le violet) ; mais il y a presque toujours une différence appréciable entre ces teintes analogues.

Ainsi le rouge et le jaune donnent un orangé qui ne se distingue pas de l'orangé du spectre ; le violet et le bleu reproduisent à peu près l'indigo pur. Mais le jaune verdâtre et le bleu verdâtre du spectre donnent, en se combinant, un vert beaucoup plus blanc et plus terne que le vert du spectre, de façon que cette dernière couleur est à peu près impossible à imiter par le mélange de deux couleurs simples. Le jaune peut être assez bien reproduit au moyen de l'orangé et du vert jaunâtre, le bleu au moyen du vert bleuâtre et de l'indigo, mais le violet ne peut être imité que très-imparfaitement par la combinaison de l'indigo et d'une très-faible quantité de rouge, et le rouge ne peut être reproduit d'aucune manière ; en mélangeant de l'orangé et du violet, on n'obtient jamais qu'une teinte carmin, fort différente du rouge du spectre.

Il résulte de là que pour reproduire seulement les teintes du spectre d'une manière un peu satisfaisante, il faut prendre au moins cinq couleurs simples, le rouge, le jaune, le vert, le bleu et le violet. Si l'on veut se borner à trois couleurs simples, on n'obtient que des imitations très-imparfaites ; il faut alors prendre le rouge, le vert et le violet. Tout autre choix des couleurs élémentaires ne permet d'imiter qu'une partie des teintes du spectre ; la combinaison du rouge, du jaune et du bleu, qui est indiquée par la plupart des auteurs, est la plus mauvaise de toutes.

M. Helmholtz a fait quelques expériences sur les effets du mélange de trois couleurs simples. A cet effet, il a remplacé la fente en forme de V qui servait de source de lumière, par une fente ayant à peu près la forme d'un N incliné, et il a étudié comme précédemment l'espace où les trois spectres se rencontraient. Il a principalement cherché

les combinaisons de trois couleurs qui donnent du blanc, et il en a trouvé un très-grand nombre. Il ressort d'ailleurs de ces expériences un fait important : c'est que l'effet de la combinaison d'une couleur simple avec deux autres peut être fort différent de l'effet de la combinaison de la première couleur simple avec la couleur du spectre analogue à la teinte qui résulte du mélange des deux dernières couleurs. Par exemple, le rouge et le vert bleuâtre du spectre donnent du jaune; le rouge et le vert bleuâtre produit par les combinaisons du vert et de l'indigo donnent du blanc.

L'ensemble des phénomènes conduit évidemment à rejeter les hypothèses citées au commencement de ce Mémoire: puisqu'il est impossible de reproduire les teintes diverses du spectre avec trois d'entre elles, il ne saurait plus être question des trois couleurs fondamentales, considérées même comme trois genres d'impressions physiologiques.

Le Mémoire de M. Helmholtz se termine par un tableau des effets de la combinaison de deux couleurs simples que nous croyons devoir reproduire, et qui n'a pas besoin d'explication :

	Violet.	Bleu.	Vert.	Jaune.	Rouge.
Rouge.	Pourpre.	Rose.	Jaune terne.	Orangé.	Rouge.
Jaune.	Rose.	Blanc.	Vert jaunât.	Jaune.	
Vert.	Bleu pâle.	Vert bleuât.	Vert.		
Bleu.	Indigo.	Bleu.			
Violet.	Violet.				

JOURS.	9 HEURES DU MATIN. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	MIDI. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	3 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	9 HEURES DU SOIR. Barom. à 0°.	Therm. extér.	Hygr.	THERMOMÈTR. Maxim.	Minim.	ÉTAT DU CIEL À MIDI.	VENTS à MIDI.
1	748,28	+15,8		748,62	+16,9		748,18	+16,4		743,78	+15,3		+16,7	+10,7	Couvert	O.
2	744,63	+12,0		747,95	+12,9		748,45	+14,6		750,38	+11,3		+14,8	+11,2	Couvert	S. O.
3	755,26	+11,4		755,30	+15,1		755 97	+14,4		756,80	+ 8,9		+16,1	+ 7,8	Nuageux	O. S. O.
4	755,15	+11,7		754,33	+13,0		751,19	+13,6		743,93	+11,9		+14,8	+ 7,4	Couvert	S.
5	737,78	+13,8		739,74	+16,4		741,71	+15,1		747,17	+10,8		+17,3	+13,4	Couvert	S. O.
6	749,66	+13,2		749,05	+15,4		749,36	+10,7		750,87	+ 8,5		+15,9	+ 7,7	Nuageux	O.
7	755,38	+10,2		755,43	+12,2		755,60	+11,0		756,51	+ 9,7		+12,8	+ 6,6	Couvert	O.
8	755,38	+11,0		754,04	+11,8		753,23	+11,4		754,06	+ 7,8		+12,6	+ 8,6	Couvert	O.
9	755,93	+ 7,0		756,34	+ 9,9		755,30	+11,7		756,27	+ 7,3		+11,7	+ 2,5	Vaporeux	N. E.
10	756,89	+ 6,4		756,41	+10,2		756,00	+11,3		757,12	+ 8,0		+11,3	+ 2,6	Beau	N. E.
11	758,81	+ 6,7		758,36	+11,6		758,42	+13,0		760,78	+10,6		+13,1	+ 3,2	Nuageux	N. N. O.
12	763,58	+ 8,4		763,59	+12,3		763,40	+13,1		764,58	+10,3		+13,6	+ 7,1	Couvert	N. E.
13	764,60	+ 8,6		763,73	+12,4		763,18	+12,0		763,87	+ 7,6		+13,4	+ 6,4	Nuageux	N. E.
14	761,88	+ 7,0		761,10	+11,1		759,95	+12,7		761,63	+ 8,6		+12,5	+ 4,6	Beau	N. E.
15	761,90	+ 9,8		761,63	+11,1		761,15	+13,0		762,25	+ 7,3		+13,2	+ 4,8	Beau	N. E.
16	762,23	+ 6,5		761,97	+10,7		761,28	+13,1		761,97	+ 7,8		+13,1	+ 4,4	Beau	N. E.
17	761,19	+ 7,0		760,92	+ 7,4		759,38	+11,0		759,26	+ 5,0		+11,3	+ 3,9	Couvert	E.
18	759,69	+ 2,0		760,32	+ 6,2		759,94	+12,2		764,18	+ 8,1		+12,4	+ 1,4	Couvert	O. N. O.
19	768,09	+ 7,4		768,46	+12,4		768,26	+12,8		768,86	+ 7,2		+13,1	+ 5,6	Beau	N. E.
20	766,65	+ 6,7		766,12	+12,3		764,21	+13,7		762,70	+ 6,9		+14,1	+ 3,0	Beau	E.
21	759,49	+ 6,2		758,47	+12,6		757,27	+15,3		757,08	+10,1		+15,7	+ 2,9	Nuageux	S. E.
22	754,44	+14,1		753,50	+18,8		752,61	+19,6		753,00	+14,8		+20,2	+ 9,2	Nuageux	S. S. E.
23	753,64	+13,5		752,32	+18,0		750,76	+17,9		752,40	+14,6		+18,4	+11,9	Couvert	S.
24	752,82	+10,6		752,38	+15,3		751,66	+15,6		752,49	+10,8		+16,2	+ 9,0	Nuageux	S. S. O.
25	742,61	+11,6		742,76	+13,6		743,16	+11,7		746,67	+ 8,8		+14,2	+ 9,8	Couvert; pluie	O.
26	747,46	+ 8,9		745,72	+11,6		741 56	+10,7		736,47	+ 8,7		+11,5	+ 5,5	Nuageux	S.
27	733,02	+ 9,4		734,59	+11,1		736,36	+10,0		738,87	+ 9,3		+11,9	+ 6,9	Couvert	S. O.
28	743,20	+ 8,6		744,43	+10,1		745,24	+11,3		748,55	+ 7,4		+11,8	+ 7,6	Couvert	S. O.
29	753,68	+ 8,4		753,67	+10,9		752,82	+10,5		749,18	+ 9,9		+10,9	+ 5,6	Nuageux	S. O.
30	753,99	+11,3		754,17	+13,8		753,81	+13,6		753,58	+ 9,9		+14,1	+ 8,5	Nuageux	S. O.
31	751,34	+13,4		752,57	+16,6		733,82	+16,8		756,35	+13,2		+17,2	+ 9,5	Nuageux	O.
1	751,41	+11,3		751,72	+13,4		751,50	+13,0		751,69	+10,0		+14,4	+ 7,9	...Moy. du 1er au 10	Pluie en cent.
2	762,86	+ 7,0		762,62	+10,8		761,92	+12,7		763,01	+ 7,9		+13,0	+ 4,4	... Moy. du 11 au 20	Cour. 8,646
3	749,60	+10,5		749,51	+13,6		749,01	+13,9		749,51	+10,7		+14,7	+ 7,8	... Moy. du 21 au 31	Terr. 7,409
	754,46	+ 9,6		754,45	+12,6		753,97	+13,2		754,57	+ 9,6		+14,0	+ 6,7	...Moyenne du mois......	+ 10°,3

TABLE DES MATIÈRES,

Tome XXXVI. (3e Série.)

Mémoires sur la Chimie publiés à l'étranger.

Extraits par M. Adolphe WURTZ.

Mémoires sur la Physique publiés à l'étranger.

Extraits par M. VERDET.

PLANCHES.

ERRATA.

Tome XXXV, page 462, lignes 11 et 12, *lisez* :

$$i \ldots\ldots \frac{1}{3}a : \frac{1}{3}b : c;$$

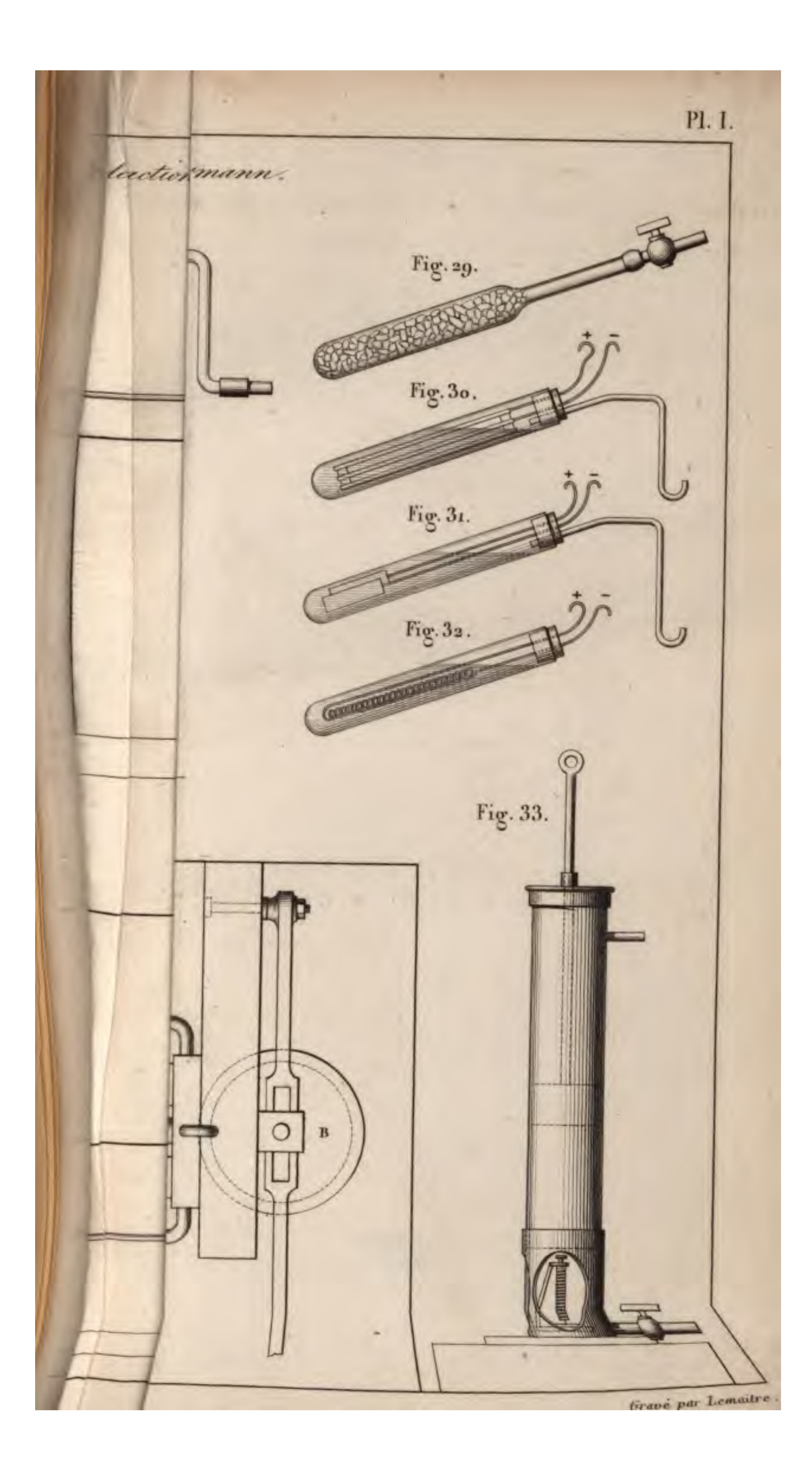
$$x \ldots\ldots \frac{1}{3}a : \frac{5}{3}b : c.$$

Tome XXXVI.

Page 19, ligne 23, *au lieu de* nitrum flagrans, *lisez* nitrum flammans.

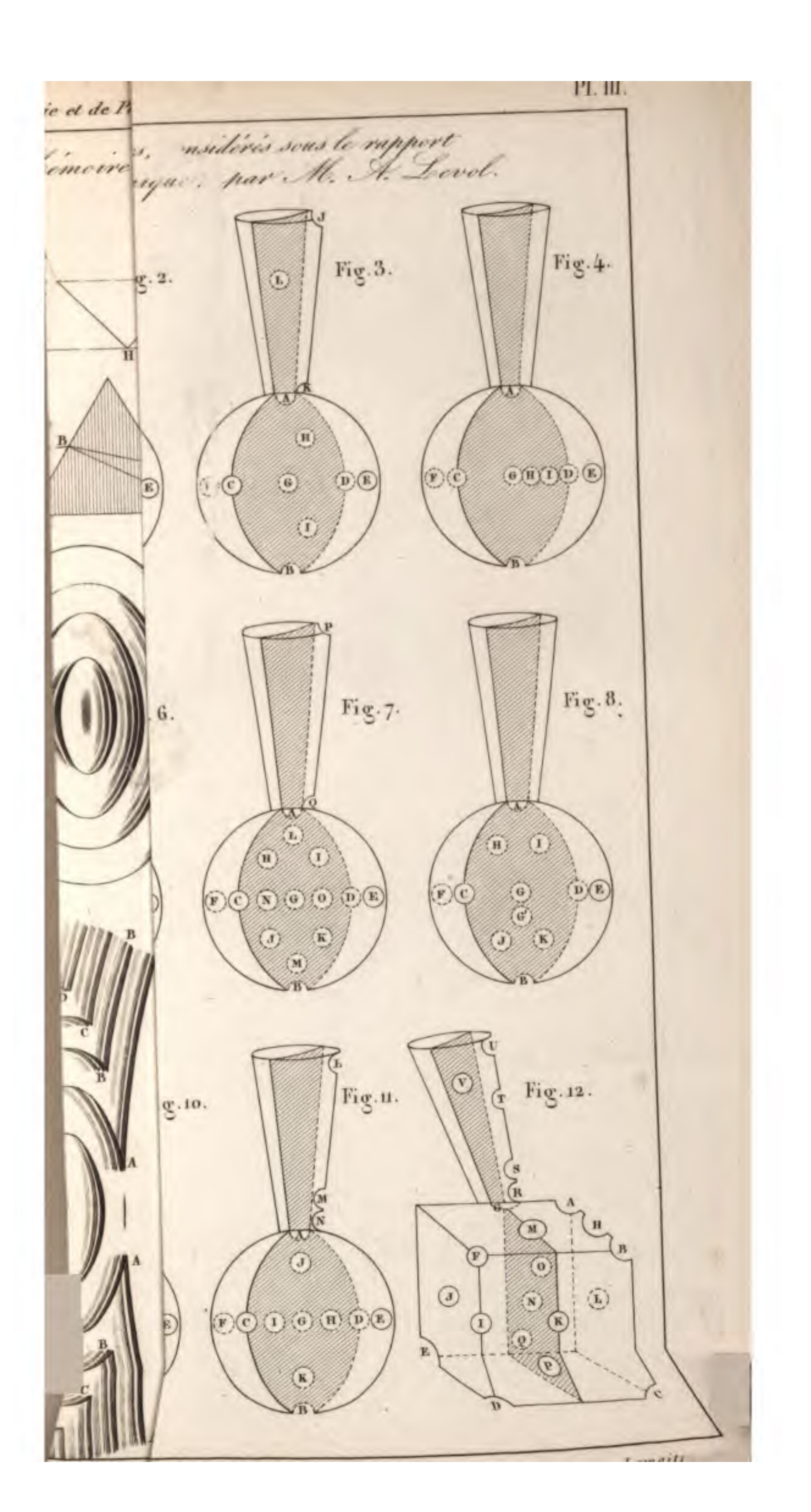
FIN DE LA TABLE DU TOME TRENTE-SIXIÈME.

PARIS. — IMPRIMERIE DE BACHELIER,
Rue du Jardinet, n° 12.



Gravé par Lemaitre.




ie et de P
émoire
onsidérés sous le rapport
ique, par M. A. Levol.
g. 2.
Fig. 3.
Fig. 4.
6.
Fig. 7.
Fig. 8.
g. 10.
Fig. 11.
Fig. 12.

